N° D'ORDRE : 282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel MICHALLET
Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des réactions de l'hexafluorure d'uranium avec quelques halogénures métalliques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 décembre 1961 devant la Commission d'examen

MM. R. BERNARD — Président

Ch. EYRAUD
S. TEICHNER
D. MASSIGNON — Examinateurs

LYON — 1961

Thèse n° 282

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES REACTIONS DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM AVEC QUELQUES HALOGENURES METALLIQUES

par

Michel MICHALLET

ERRATA

Page	Ligne	Au lieu de	Lire
8	40	SiF_2	SiF_4
26	1 et 2	$Q_1 = 1\,150$ cal. $Q_2 = 435$ cal.	$Q_A = 4\,800$ cal. $Q_B = 6\,100$ cal.

Remarque :

Le calcul de l'énergie d'absorption Q doit être effectué sur les parties exponentielles des courbes A et B de l'isobare et non sur les parties horizontales. Un tel calcul conduit aux valeurs suivantes :

$$Q_A = 4{,}8 \text{ Kcal/}_{\text{mole}} \text{ à } 293^\circ \text{K.}$$
$$Q_B = 6{,}1 \text{ Kcal/}_{\text{mole}} \text{ à } 320^\circ \text{K.}$$

La nette augmentation de la valeur de Q pour une température voisine de 45° C peut s'expliquer de 3 façons différentes :

a — L'absorbant présenterait une hétérogénéité de surface.

b — La branche A de la courbe correspondrait à l'absorption d'une impureté (HF, SiF_4 ou complexe d'une de ces impuretés avec UF_6).

c — L'adsorbat changerait d'état sous une température voisine de celle du point triple.

Nº D'ORDRE : 282

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel MICHALLET
Ingénieur E. S. C. I. L.
Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des réactions de l'hexafluorure d'uranium avec quelques halogénures métalliques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 décembre 1961 devant la Commission d'examen

MM. R. BERNARD — Président

Ch. EYRAUD
S. TEICHNER
D. MASSIGNON — Examinateurs

LYON — 1961

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. DUFAY J.	Astronomie
DOUIN	Botanique	NIGON	Zoologie expérimentale
DEJARDIN	Physique générale	GAUTHIER H.	Géologie
EYRAUD H.	Calcul différentiel et intégral	VIRET	Géologie
		WAUTIER	Zoologie
COURTY	Chimie-Physique	CHOPIN	Chimie biologique
PRETTRE	Chimie Industrielle	CUEILLERON	Chimie
KUHNER	Microbiologie et Mycologie	BRACONNIER	Mathématiques
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
		JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la physique
PARIS	Chimie minérale		
AUMERAS	Chimie	SARAZIN	Physique nucléaire
COLONGE	Chimie organique	BOIDIN	Botanique
FLANDRIN	Géologie appliquée	PERES	Physiologie
JANIN	Physique expérimentale	MESNARD	Electronique
BERNARD	Physique industrielle	GRANDMONTAGNE	Physique

Professeurs sans chaire

MM. BOUTILLIER	Minéralogie	MM. MERLIN	Chimie M.P.C.
DREUX	Chimie organique	PACHECO	Chimie biologique
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
TEICHNER	Chimie industrielle	PHILBERT	Physique nucléaire
GAUME	Physique		

Maîtres de Conférences

MM. DEPRAZ	Physique nucléaire	Mlle ASCH	Physique
FERON	Mathématiques	DUFAY M.	Physique
BERSILLON	Physiologie végétale	GINET	Zoologie
	S.P.C.N.	MAURY	Mathématiques
DAVID L.	Géologie	MICHEL	Minéralogie
GAUTHIER J.	Chimie	Mme ERICSON	Physique générale
LAFORGUE	Physique	GEVIN	Géologie
LEGAY	Zoologie expérimentale	PONASSE	Mathématiques
	S.P.C.N.	LEFEBVRE	Mathématiques
UZAN	Physique S.P.C.N.	D'INCAN	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée	COHEN-ADAD	Chimie
Mlle MAITROT	Physique	MARTEL	Mécanique
CHANEL	Psychophysiologie	PERNET	Mathématiques

Maîtres de Conférences adjoints

MM. PIERRON	Chimie	MM. LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES PARENTS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550007_0017

INTRODUCTION

Le système uranium-fluor est caractérisé par un nombre important de phases distinctes telles que UF_3, UF_4, U_4F_{17}, U_2F_9, UF_5 et UF_6 (1) et (2).

Parmi ces produits, nettement différenciés par leurs propriétés physiques et chimiques, nous remarquons l'intérêt primordial que présente l'hexafluorure, car il constitue le seul composé gazeux stable de l'uranium. Cette particularité le fait utiliser depuis longtemps pour enrichir l'uranium naturel en isotope 235.

L'hexafluorure d'uranium est un composé très réactif, attaquant la plupart des métaux suivant la réaction :

UF_6 + métal $\longrightarrow$ UF_4 (ou fluorures intermédiaires) + fluorure métallique.

Dans certains cas cependant, cette action de corrosion s'arrête d'elle-même par suite du développement à la surface du métal d'une couche protectrice de fluorure. On conçoit donc l'intérêt que présente l'étude de l'action de l'hexafluorure d'uranium sur les fluorures métalliques.

Les premiers travaux effectués dans ce domaine ont été ceux de Albers A, Martin A et Dust H. P. (3). Ces auteurs ont étudié principalement le comportement des fluorures alcalins et alcalino-terreux vis à vis de UF_6. Les résultats acquis sont groupés dans le tableau 1.

Tableau 1

fluorures	Température de réaction °C	Durée (jours)	Couleur du produit	Mole UF_6 par Mole fluorure
LiF	~ 20	2	-	-
NaF	~ 20	2	jaune citron	0,264
NaF	67	14	jaune citron	0,200
KF	~ 20	2	jaune doré	0,154
KF	67	14	jaune doré	0,636
RbF	67	14	jaune citron	0,365
AgF	67	14	(noir)	0,320
Tlf	~ 20	2	jaune pâle	0,080
CaF_2	~ 20	2	jaune pâle	-
BaF_2	67	14	jaune pâle	0,023
BaF_2	67	14	jaune pâle	0,013
ZnF_2	~ 20	2	gris pâle	0,029
CdF_2	67	14	gris pâle	0,029
CdF_2	67	14	gris pâle	0,019
BiF_3	~ 20	2	gris pâle	-

Ils ont été obtenus pour une pression de 70 mm de mercure d'hexafluorure d'uranium. Le plus connu des complexes est, sans conteste, UF_6 - Na F. Hurd (4) mentionne un produit instable dont la formule varie au cours du temps. D'autres auteurs (5) ont étudié la formation du complexe UF_6 - 3 NaF et ont obtenu des résultats identiques à ceux de Martin, Albers et Dust. Plus récemment encore, Aubert et Neveu (6) ont réalisé l'absorption de HF contenu dans le mélange binaire UF_6 - HF sur les fluorures alcalins et le fluorure de bismuth, en vue de la purification de l'hexafluorure d'uranium. Ces mêmes auteurs (7) ont par ailleurs déterminé le comportement de UF_6 vis à vis des halogénures alcalins tels que NaCl, KBr et KI. Signalons enfin les données très récentes relatives aux fluorures d'ammonium et de césium (8).

L'objet de notre travail a été de soumettre à l'action de l'hexafluorure d'uranium des fluorures de métaux de valence plus élevée que ceux préalablement étudiés. Il est connu depuis longtemps (9) que UF_6 est capable de réagir sur le tétrafluorure d'uranium suivant la réaction :

$$UF_6 + UF_4 \longrightarrow 2\ U\ F_5$$

Il est donc logique de penser que l'hexafluorure d'uranium peut aussi réagir avec les fluorures de métaux tétravalents et même, par extension, trivalents.

Notre étude a été complétée par l'étude des réactions entre UF_6 et quelques chlorures métalliques.

Ces travaux ont été effectués dans le laboratoire et sous la direction de Monsieur le Professeur Ch. Eyraud, à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour les conseils judicieux qu'il nous a prodigués et les nombreuses techniques expérimentales qu'il a mises à notre disposition.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer nos remerciements amicaux à Monsieur Chevreton pour l'aide constante qu'il nous a apportée dans le domaine de la radiocristallographie ainsi qu'à Mademoiselle Baggioni pour toutes les déterminations de susceptibilités magnétiques.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui matériel et moral du Commissariat à l'Energie Atomique et plus particulièrement de Monsieur Fréjacques, Chef du Département de Physico-Chimie, de Monsieur Massignon et de Monsieur Plurien, auxquels nous exprimons nos plus vifs remerciements.

Que Messieurs les Professeurs Bernard, Eyraud et Teichner ainsi que Monsieur Massignon trouvent ici l'expression de notre gratitude pour avoir accepté d'être les membres de notre jury. Nous tenons à exprimer à tous nos camarades de laboratoire notre amicale sympathie.

CHAPITRE I

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES FLUORURES UTILISÉS

La classification des fluorures en composés ioniques et non ioniques est arbitraire car une distinction aussi nette entre les types de liaison ne correspond pas à la réalité. En fait, il existe une transition graduelle entre les fluorures des métaux alcalins qui présentent, sans aucun doute, des réseaux ioniques et les fluorures gazeux des éléments non métalliques dans lesquels la liaison est, pour une grande part, covalente.

Les fluorures de la plupart des éléments peuvent être préparés par action du fluor, soit à température ambiante, soit à une température élevée appropriée, sur l'élément libre ou sur des composés tels que les oxydes, chlorures, bromures, iodures, carbonates, sulfures et carbures. Les conditions favorisant une réaction rapide entre le fluor et les métaux varient considérablement et sont liées à la formation de films protecteurs de fluorures. La température maxima requise ne dépasse cependant pas 500°C pour les métaux et les sulfures, 250°C pour les oxydes et les halogénures. Avec certains carbonates, il est nécessaire de chauffer au rouge. L'addition de chlore au fluor augmente, par ailleurs, sa réactivité (10), comme c'est le cas dans la fluoration de l'uranium. L'effet du chlore peut être attribué à la formation de composés chlorofluorés comme le trifluorure de chlore ClF_3, comparables au fluor lui-même pour leur réactivité.

La plupart des fluorures métalliques peuvent être également préparés par action de l'acide fluorhydrique gazeux sur les composés précédents. Bien que HF soit d'un emploi plus commode et moins dangereux que le fluor pur, nous avons néanmoins utilisé la première méthode dans la plupart des cas, en raison des domaines de températures moins élevées dans lesquels elle nous a permis de travailler.

Nous avons employé l'acide fluorhydrique en solution pour précipiter certains fluorures. En effet, les carbonates, oxydes et hydroxydes de la plupart des métaux réagissent, soit à froid, soit à chaud avec l'acide fluorhydrique aqueux. Souvent, ce sont les sels hydratés qui précipitent, mais, dans certains cas, un simple chauffage suffit à leur faire perdre leur eau de constitution.

On utilise une dernière méthode générale mais d'un emploi plus limité pour préparer des fluorures métalliques. Il s'agit de réactions en phase solide et avec des sels fondus ; par exemple, le fluorure d'aluminium peut être élaboré en chauffant au rouge le mélange CaF_2 - Al_2O_3.

A - HEXAFLUORURE D'URANIUM

Nous étudierons ce fluorure en détail car il constitue le produit de départ de la plupart de nos recherches. Il est, en outre, très important, tant au point de vue expérimental qu'industriel, car il est le seul composé gazeux stable de l'uranium.

1/ Préparation

Nous n'insisterons pas sur les très nombreux procédés de préparation de l'hexafluorure d'uranium. Le produit que nous utilisons, livré par la Société Ugine, résulte de la fluoration du tétrafluorure d'uranium, suivant la réaction :

$$U F_4 + F_2 \longrightarrow UF_6$$

Cette opération est conduite en utilisant, soit la technique du lit fixe, soit celle du lit fluidisé. La réaction est très rapide à 250°C. En dessous de cette température, elle semble s'effectuer en deux étapes :

$$2\ U F_4 + F_2 \longrightarrow 2\ U F_5$$

$$2\ U\ F_5 + F_2 \longrightarrow 2\ U\ F_6$$

2/ Etude de quelques propriétés physiques de UF_6

A température ordinaire, UF_6 est un solide volatil blanc qui forme des cristaux transparents d'indice de réfraction élevé. Ces cristaux se subliment, sans fondre, sous pression atmosphérique ; sous des pressions plus élevées, ils fondent pour donner un liquide clair, transparent, mobile et de grande densité. En dépit du poids moléculaire élevé de UF_6, les propriétés de sa vapeur sont très proches de celles d'un gaz parfait.

Le point de fusion pour un matériau renfermant 2. 10^{-2} mole d'impureté est de 64,052°C (12). La pression est dans ce cas voisine de 1 100 millimètres de mercure. La variation du point de fusion avec la pression peut être calculée par la formule :

$$\frac{d\,T}{d\,p} = \frac{T\ (V_L - V_S)}{\Delta\ H\ (\text{fusion})} = 0,00505\,^{\circ}C/\text{atm.}$$

La température à laquelle la pression de sublimation atteint 760 mm est 56,5°C (13)

Température critique de UF_6 : $T_c = 249^{\circ}C$

La tension de vapeur de UF_6 solide est donnée par différentes équations suivant les domaines de températures considérés, mais nous pouvons grouper ces résultats sous forme d'une équation unique (12) :

$$\log P_{mm\ Hg} = -57,7043 - \frac{149,610}{T^2} + \frac{307,18}{T} + 26,436 \log T - 0,016\,796\ T$$

Pour UF_6 liquide nous avons l'équation :

$$\log P_{mm\ Hg} = 18,60\,033 - \frac{2\,065,679}{T} - 3,72\,662 \log T$$

3/ Structure cristalline (15)

Des analyses de rayons X effectuées sur des monocristaux cylindriques (16) ont montré que UF_6 solide possède une holoédrie orthorhombrique, le groupe spatial étant D_{2h}^{16} - Pn m a.

A 24°C, les paramètres sont :

$$a = 9,900 \pm 0,002\ A^{\circ}\ ;\ b = 8,962 \pm 0,002\ A^{\circ}\ ;\ c = 5,207 \pm 0,002\ A^{\circ}.$$

La maille correspondante contient quatre molécules et la densité théorique de UF_6 à 25°C est 5,060 ± 0,005 g/cc. Dans les plans du groupe D_{2h}^{16}, les atomes d'uranium occupent les positions 4 c, de paramètres :

$$X = 0,1\,295 \pm 0,0005 \text{ et } Z = 0,081 \pm 0,001$$

Les données de rayons X n'indiquent pas une configuration octaédrique parfaitement régulière de la molécule au sein du cristal. Les atomes du fluor sont approximativement en empilement compact ; il semble exister une légère déviation de la symétrie idéale, ce qui se traduit par un certain écrasement de la molécule le long de la normale au plan de symétrie. La légère distorsion peut être le résultat de vibrations anisotropiques dans le cristal. Elle est compatible avec la configuration parfaitement régulière des molécules dans celui-ci.

4/ Purification et manipulation de $U\,F_6$

En général, nous utilisons des appareils métalliques, mais le verre peut être employé à condition de prendre certaines précautions. UF_6 attaque le verre à moins qu'il ne soit complètement exempt de vapeur d'eau ; l'attaque est probablement due aux deux réactions :

$$UF_6 + 2\ H_2O \longrightarrow U\ O_2\ F_2 + 4\ HF \qquad (1)$$

$$SiO_2 + 4\ HF \longrightarrow SiF_2 + 2\ H_2O \qquad (2)$$

L'eau, disparaissant dans la réaction (1), est régénérée dans la réaction (2), si bien que des traces d'humidité sont capables de détruire de grandes quantités de UF_6. Afin d'arrêter ce cycle,

on utilise des composés comme les fluorures de potassium et de sodium, qui réagissent avec les produits de ces deux réactions. On obtient par exemple HF-KF, KF - 2 H_2O et K_2SiF_6. Avec KF et HF, l'hexafluorure d'uranium se combine pour donner des composés ternaires jaunes, stables. On observe cette coloration jaune dans tout piège en verre, préalablement garni de fluorure de potassium dans lequel on condense UF_6. Cependant la quantité d'hexafluorure retenue chimiquement de cette façon ne correspond pas stoechiométriquement aux traces d'acide fluorhydrique présent. Le fluorure de potassium est très hygroscopique, il est donc nécessaire de le fondre avant l'emploi. La fusion est réalisée dans un creuset de platine chauffé à 950-1000°C au four électrique Le produit est placé dans l'appareil en verre, après broyage en poudre fine.

Dans la plupart des cas, nous essayons d'éliminer la plus grande partie de l'acide fluorhydrique. A cet effet, le récipient contenant l'hexafluorure d'uranium est refroidi au moyen d'un mélange glace carbonique-acétone (- 80°C) et HF est distillé dans un piège refroidi à l'azote liquide (17).

Certaines précautions doivent être prises lors de la condensation de UF_6 dans les appareils en verre. Les pièges, refroidis extérieurement à l'azote liquide, présentent l'inconvénient de se casser au cours du réchauffement de l'hexafluorure qui se trouve condensé sur les parois. La rupture des pièges provient de la mauvaise conductibilité calorifique de UF_6. Ce danger est évité dans le cas des pièges "doigt de gant", dans lesquels l'hexafluorure d'uranium se dépose sur une surface convexe.

Le nettoyage et le séchage soignés des appareils sont de très grande importance. Ils sont réalisés de la façon suivante :

- lavage au trichloréthylène pour éliminer les graisses,
- lavage au mélange sulfochromique,
- lavage à l'eau et séchage à l'étuve,
- dégazage pendant une trentaine d'heures sous vide.

Après dégazage, il est recommandé de soumettre l'appareillage à un prétraitement à l'hexafluorure d'uranium ou de pratiquer un balayage au trifluorure de chlore.

Les rodages en verre sont lubrifiés avec de la graisse "Apiezon" qui noircit progressivement au contact de UF_6, ou encore avec une graisse fluorée "Kel.F", plus résistante que la précédente. Il faut éviter l'emploi excessif de graisses car elles donnent des produits de fluoration au contact de UF_6 qui modifient notablement sa réactivité.

Les métaux qui constituent l'appareillage sont le cuivre, l'aluminium, le laiton, le nickel ; ils résistent bien à l'action de l'hexafluorure, même à des températures élevées (18). L'emploi de l'acier inoxydable est déconseillé en raison de la forte corrosion qu'il présente à haute température (19).

5/ Dosages de l'uranium utilisés

a) Dosage par réduction et oxydation ultérieure

L'uranium (VI), sous forme de sel d'uranyle en milieu acide, est réduit par une spirale de zinc trempée dans la solution (20). On chauffe dix à quinze minutes. Le dégagement d'hydrogène ralentit la réduction. Il se forme U (IV) et partiellement U (III) : en milieu H_2SO_4 2 N, U (III) est oxydé totalement en U (IV) par barbottage d'air pendant cinq minutes dans la solution. On peut admettre que U (IV) est stable environ quatre heures à l'air mais il s'oxyde rapidement au-dessus de 60°C.

L'oxydation de U (IV) en U (VI) est effectuée par le bichromate de potassium en milieu acide en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur. On rajoute quelques gouttes d'un sel ferrique à la solution car le système Fe^{2+}/Fe^{3+} est nécessaire pour catalyser l'oxydation de l'indicateur.

b) Dosage par gravimétrie

L'uranate d'ammonium $U_2O_7(NH_4)_2$ est très peu soluble. On le précipite par addition d'ammoniaque en excès dans la solution à doser. Le précipité doit être lavé avec du chlorure d'ammonium 1 %. La calcination conduit au composé U_3O_8 que l'on pèse (53).

c) Signalons enfin que lorsque nous ne disposons que de très faibles quantités d'uranium nous avons recours à un dosage polarographique (21).

B - FLUORURES METALLIQUES ETUDIES

1/ Préparation

a) Méthode de voie sèche

α - *Fluoration directe*

C'est la méthode que nous avons le plus couramment utilisée. Comme exemple de fluoration, nous prendrons la transformation du chlorure de nickel en fluorure ou la fluoration d'une poudre de nickel obtenue par décomposition thermique de formiate. Nos résultats sont groupés sur les figures 1 et 2.

Ces essais, réalisés en balance de Mac Bain, nous permettent de constater l'influence de la température sur la vitesse de fluoration.

Nous trouvons, reportées sur le tableau 2, les températures de fluoration utilisées pour certains éléments ou composés.

Tableau 2

	Eléments ou composés fluorés						
	$NiCl_2$	Fe en poudre	CoF_2	Al en poudre	PbF_2	Sn en poudre ou en feuilles	Ti en grenaille fine
Fluorures obtenus	NiF_2 (30)	FeF_3 (22)	CoF_3 (23) (24)	AlF_3 (25) (26)	PbF_4 (27)	SnF_4 (28)	TiF_4 (29)
Température de fluoration	350°C	400 500°C	250°C	rouge sombre	300°C	100°C	50 100°C

β - *Réactions solide-solide*

Le fluorure de thorium ThF_4 (51) est préparé par fusion et refroidissement lent du mélange sulfate de thorium et fluorure de potassium.

b) Méthode de voie humide

BiF_3 (32) peut être précipité d'une solution du nitrate en milieu acétique par une solution d'un fluorure alcalin. SbF_3 (33) est obtenu en dissolvant Sb_2O_3 en excès dans une solution d'acide fluorhydrique et en chauffant légèrement. Il est possible de distiller l'excès de HF.

2/ Etude de quelques propriétés des fluorures utilisés

Les propriétés utiles pour le développement de notre travail sont principalement le point de fusion, la solubilité et la structure cristalline. Elles sont reportées sur le tableau 3.

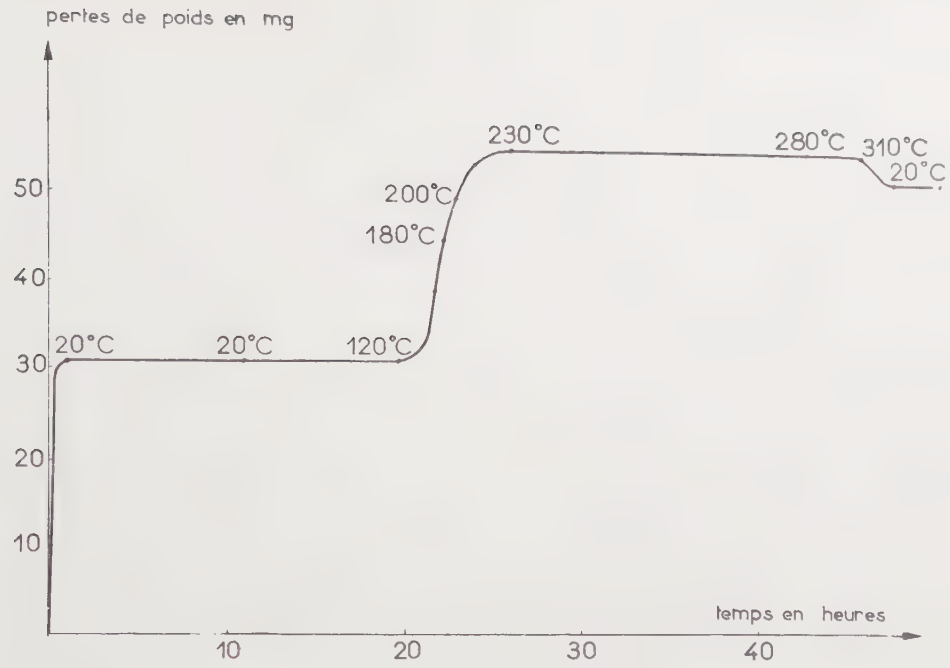


Fig. 1 - Action de $Cl_2 + F_2$ sur $Ni\ Cl_2$ Anhydre.

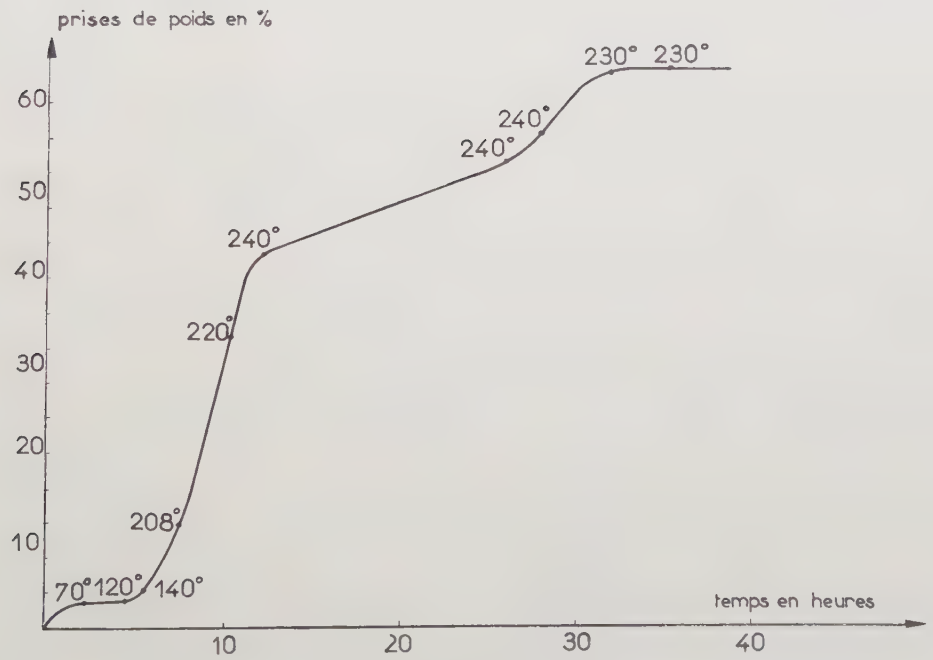


Fig. 2 - Fluoration du Nickel en poudre.

Tableau 3

	Point de fusion	Couleur	Solubilité	données cristallographiques
NiF_2	~ 1 150° C	jaune clair ou jaune vert ou brun vert	2 % dans l'eau HCl à chaud	Cristaux tétragonaux Structure rutile (34) Groupe d'espace D_{4h}^{14} - $P4/_{mnm}$ a (A°) = 4,6506 ± 0,0002 c (A°) = 3,0832 ± 0,0003
FeF_3	> 1 000° C	cristaux verdâtres ou poudre verte	0,091 g/l eau, acides	Structure rhomboèdrique (35) a = 7,78 A° c = 3,73 A°
BiF_3	~ 725° C	poudre blanche cristalline	0,016 g/l dans l'eau HCl, H_2SO_4, HNO_3 à chaud	Structure orthorhombique (36) a = 6,56 A°, b = 7,04 A° c = 4,83 A° Structure cubique (37) (38) Symétrie Pommm
CoF_3	-	cristaux brun jaune	H NO_3, H_2SO_4	Maille rhomboèdrique (35) a = 3,660 A°, d = 87°30' Maille hexagonale (39) a = 5,061 A° c = 13,29 A°
SbF_3	292° C	cristaux blancs en feuillets ou en aiguilles	très soluble dans l'eau soluble dans les acides	Structure orthorhombique (40) a=7,25 A°b = 7,49 A° c = 4,95 A° groupe spatial C_{2v}^{16} - Ama
AlF_3	1 040°	rhomboèdres in colores et transparents	très peu soluble	Structure hexagonale (41) a = 4,92 A° c = 6,25 A°
PbF_4	~ 600° C	cristaux blancs	soluble dans HNO_3 ou $HClO_4$ après réduction préalable par l'acide oxalique (27)	———
SnF_4	-	cristaux blancs neigeux	soluble dans H_2SO_4 après traitement par l'acide perchlorique	———
ThF_4	> 900° C	poudre blanche amorphe ou cristaux microscopiques brillants	H_2SO_4 et HCl dilués	Structure monoclinique a = 13,1 ± 0,1 A° b = 11,0 ± 0,1 A° c - 8,6 ± 0,1 A° β = 126° ± 1 (42) Groupe spatial C_{2h}^6 - C2/c
TiF_4	284° C	cristaux blancs neigeux	Eau, H_2SO_4 alcool, pyridine	(43)

Nous verrons en détail les dosages de ces différents composés au cours des chapitres suivants.

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

A - TECHNIQUE DE LA FLUORATION

Les fluorures métalliques soumis à l'action de l'hexafluorure d'uranium ont été préparés par passage du fluor à chaud :

- soit sur un métal : le métal est en poudre (fer), en feuilles très minces (étain) ou en grenaille spongieuse (titane).

- soit sur un sel : chlorure de nickel ou fluorure de plomb.

1/ Manipulation du fluor

Le fluor utilisé est le fluor "électro", préparé par électrolyse et livré par la Société Ugine.

Comme il s'agit d'un gaz très corrosif et physiologiquement très dangereux, il est indispensable, pour éviter tout accident, de prendre un certain nombre de précautions :

- les conduites et les appareils doivent être dégraissés au trichloréthylène ou au tétrachlorure de carbone, les oxydes métalliques pouvant exister à la surface des métaux doivent être décapés par attaque à l'acide nitrique 10 %. Le nettoyage est terminé par un rinçage et un séchage à l'étuve. Il convient d'insister sur le soin à apporter au séchage, car toute trace d'humidité peut être la cause d'inflammation ou d'explosion par contact avec du fluor pur. Ces risques d'explosion persistent si l'appareil renferme des traces de peinture, d'oxydes métalliques ou de produits organiques.

- les métaux employés pour la construction de l'appareillage sont le nickel, le cuivre, le laiton et l'aluminium, en raison de leur passivité vis-à-vis de l'action du fluor.

- il est préférable d'éviter toute vibration de l'appareil, car la couche de fluorure qui protège le métal sous-jacent peut être arrachée, donnant lieu à une inflammation par mise en contact de ce dernier avec un courant de fluor chaud.

- il faut prohiber tout lubrifiant. Les raccords de tuyauterie sont en laiton (fig. 3 a) ou sont effectués à l'aide de brides en acier inoxydable type C.E.A. (44) munies de joints en cuivre ou en aluminium (fig. 3 b).

Dans certains cas, on utilise de simples rodages métalliques coniques dont l'étanchéité est assurée par une graisse fluorée "Kel-F" qui résiste bien à la corrosion par le fluor. Les raccords mis en oeuvre pour unir une tuyauterie en verre à une autre en métal sont schématisés sur la figure 3 c. Les soudures verre-métal contenant des verres alcalins, rapidement détériorés par le fluor, sont déconseillées.

- il est recommandé, après usage du fluor de purger l'appareil par un courant d'azote sec, et de bien fermer les orifices pour éviter toute introduction d'humidité.

- le liquide de soupape de sécurité est constitué par de l'acide sulfurique pur.

- la plupart des vannes sont munies de joints en téflon et les raccordements verre sur métal de joints en "perbunan" (fig. 3 c). Ces matériaux ne sont pas détruits par le fluor s'ils ne sont pas souillés par des graisses.

2/ Appareillage

La figure 4 représente le schéma du montage utilisé.

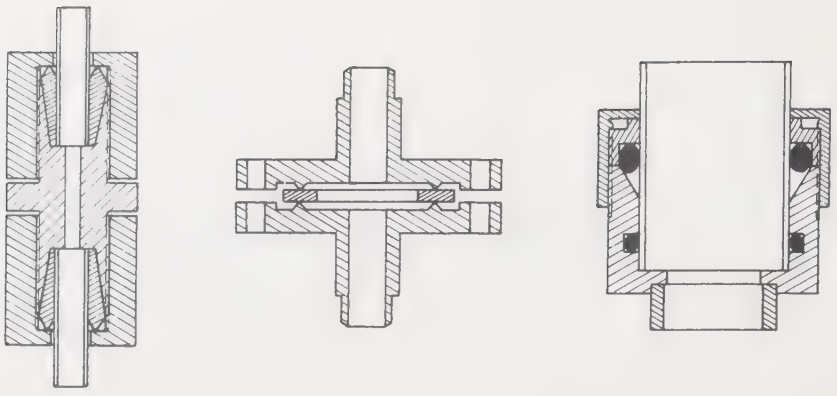


Fig. 3 - a - Raccord de tubes métalliques - b - Bride métallique - c - Raccord verre-métal.

- si nous préparons un fluorure non volatil, l'enceinte réactionnelle employée est schématisée figure 5 a.

- si le fluorure désiré est volatil, nous devons le récupérer dans une partie de l'appareil refroidie par de l'azote liquide, comme l'indique la figure 5 b.

3 / Protocole de fluoration

L'appareil, préalablement bien nettoyé, est tout d'abord soumis à un traitement fluorant de passivation qui le protège contre une attaque trop vive par le fluor pur : l'air humide de l'enceinte est chassé par un courant d'azote ; on augmente progressivement le pourcentage du fluor dans le courant gazeux jusqu'à ce que du fluor pur s'échappe à la sortie du tube. De la sorte, on évite de placer le métal brusquement en atmosphère de fluor et on élimine tout risque d'explosion. Le courant gazeux est arrêté et l'appareil abandonné une dizaine d'heures sous atmosphère de fluor pour permettre le développement à la surface des canalisations de la couche protectrice de fluorure.

Le corps à fluorer est introduit dans le tube-laboratoire. Le courant gazeux est rétabli et on augmente progressivement la tension d'alimentation du four électrique jusqu'à ce que ce dernier atteigne la température de réaction.

Les fluorations étant des opérations très exothermiques, la montée brutale de la température du produit manifeste le début de la réaction.

Le débit du gaz est déterminé d'une façon approximative en comptant le nombre de bulles dégagées par unité de temps dans le barbotteur à acide sulfurique placé à la sortie de l'appareil ; le volume moyen de ces bulles est calculé dans une opération préalable à l'aide d'un compteur à gaz.

La fluoration est terminée lorsqu'on a fait passer sur le produit deux ou trois fois la quantité théorique de fluor, nécessaire pour une réaction complète. A ce stade de la manipulation le chauffage du four est coupé et le débit gazeux arrêté. L'appareil est purgé par un courant d'azote sec.

Les fluorures formés sont extraits du tube-laboratoire sous courant d'azote pour éviter toute hydrolyse et placés dans des pèse-filtres que l'on conserve dans une boîte à gants remplie d'azote, bien étanche. Toutes ces opérations de fluoration, en raison du danger qu'elles présentent, ont été conduites en plein air.

B - TECHNIQUES DU VIDE

L'hexafluorure d'uranium ne peut être manipulé que sous vide à cause de sa très grande réactivité vis-à-vis de l'humidité de l'air. Cette particularité motive l'emploi de rampes à vide (fig. 6).

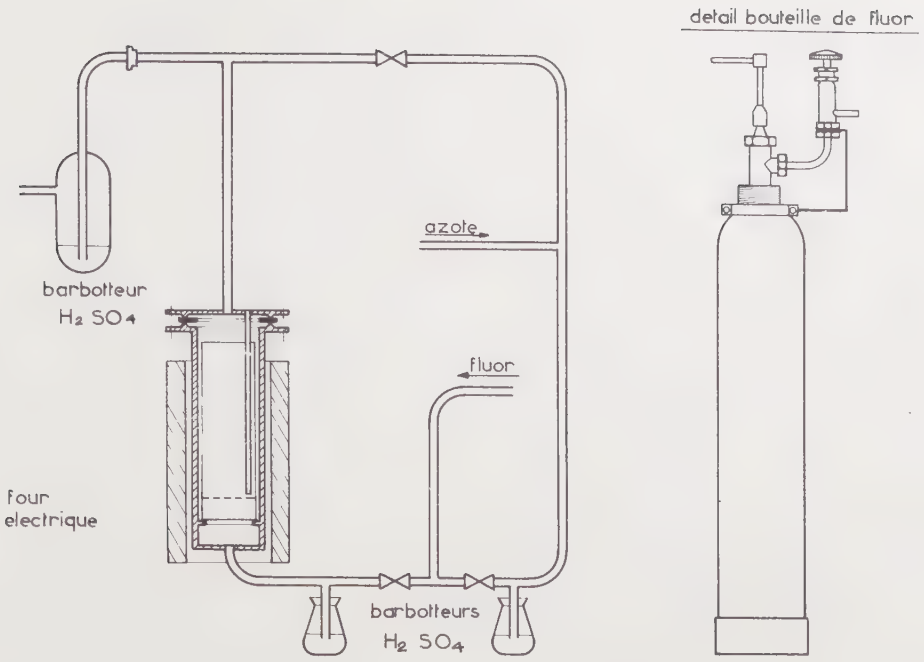


Fig. 4 - Schéma de l'appareil utilisé en fluoration.

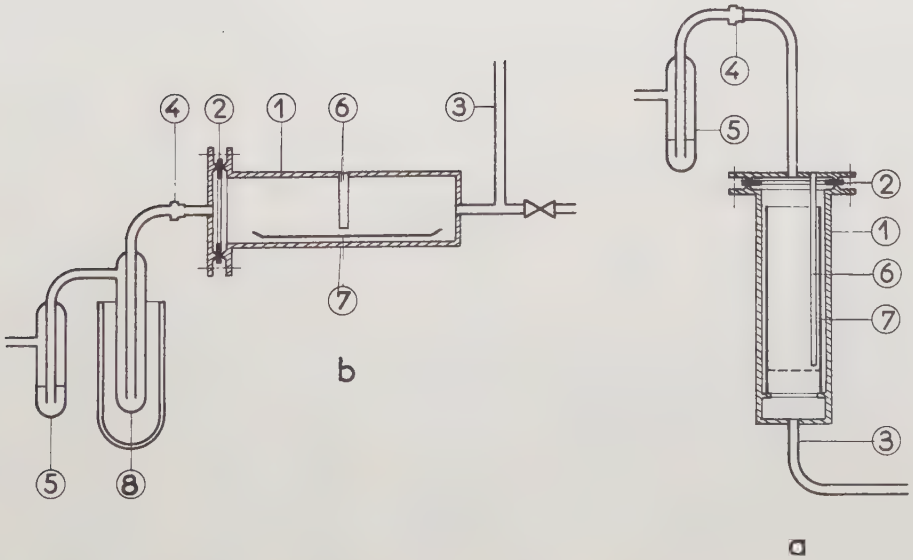


Fig. 5 - Tubes laboratoires à fluoration - 1 - Tube cuivre - 2 - Joint Aluminium - 3 - Tube laiton - 4 - Raccord verre-métal - 5 - Barbotteur H_2SO_4 - 6 - Passage thermocouple - 7 - Récipient nickel - 8 - Piège refroidi.

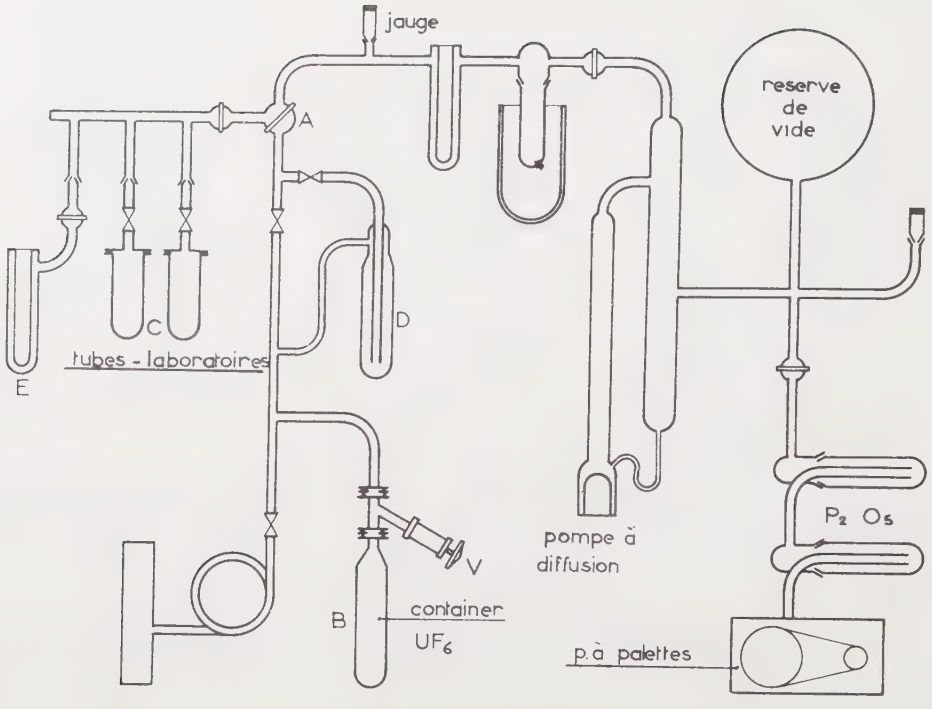


Fig. 6 - Schéma de "Rampe à UF_6".

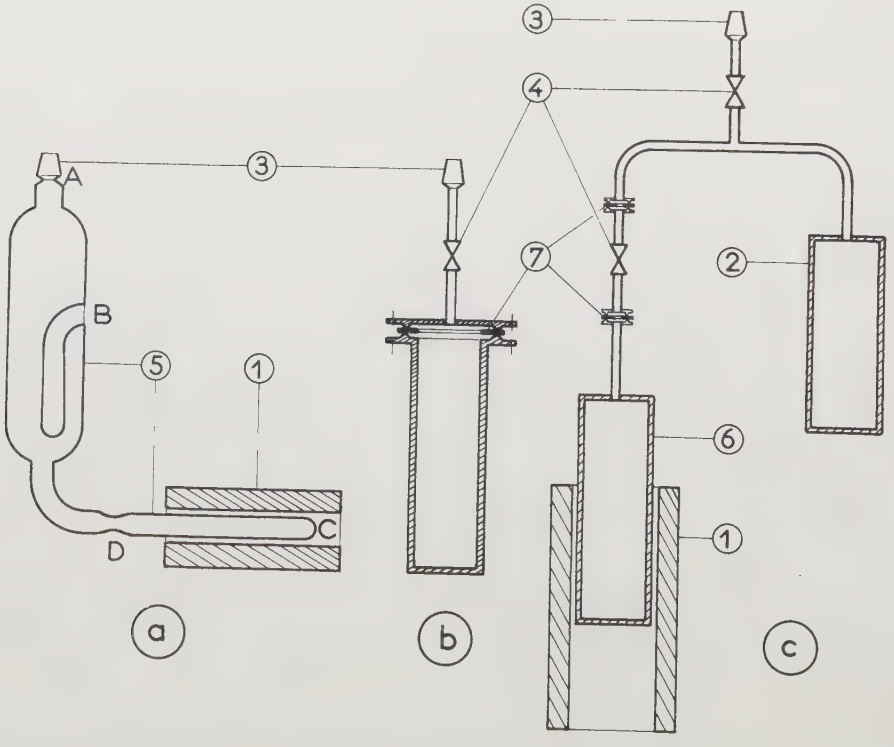


Fig. 7 - ENCEINTES REACTIONNELLES - 1 - Four électrique - 2 - Acier inox. - 3 - Rodage laiton - 4 - Vanne selfa acier - 5 - Pyrex - 6 - Nickel - 7 - Joint aluminium.

Le vide primaire est obtenu à l'aide d'une pompe à palettes qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-2} millimètre de mercure ; le vide secondaire est assuré par une pompe à diffusion de mercure conduisant à des pressions de 10^{-3} à 10^{-4} millimètre de mercure, si l'on prend soin de condenser les vapeurs dans un piège refroidi par l'azote liquide ou par le mélange carboglace et acétone. Les mesures de pression sont effectuées à l'aide de jauges du type Leybold.

Pour introduire de l'hexafluorure d'uranium, sous vide, dans une enceinte réactionnelle, on opère de la façon suivante : les tubes laboratoires sont garnis en boîte à gants des fluorures à traiter. Ils sont branchés en C sur la rampe. On laisse fonctionner celle-ci pendant une cinquantaine d'heures pour la dégazer complètement. Si l'enceinte réactionnelle est métallique elle peut être chauffée pour accélérer le dégazage.

Les traces d'acide fluorhydrique contenues dans l'hexafluorure d'uranium sont éliminées en refroidissant le container B par le mélange carboglace et acétone et le piège D par de l'azote liquide. UF_6 reste piégé en B quand on ouvre la vanne V, tandis que l'acide fluorhydrique va se condenser en D. Pour remplir d'hexafluorure les tubes laboratoires, il suffit de laisser se réchauffer le récipient B et de condenser UF_6 en C par refroidissement au moyen d'azote liquide.

C - ENCEINTES REACTIONNELLES

Les tubes laboratoires sont de forme et de nature différentes suivant le but envisagé.

1/ Enceintes métalliques

a) Réactions dans UF_6 liquide

L'appareillage est en cuivre. Il est schématisé figure 7 b. Il suffit de le chauffer dans une étuve à plus de 70°C pour que l'hexafluorure d'uranium qu'il contient se liquéfie. Afin d'éliminer l'excès de UF_6, une fois la réaction terminée, l'appareil est reporté en C sur la rampe à vide (figure 6) et le fluorure sublimable est condensé en E par de l'azote liquide.

Suivant la température de l'étuve, la pression régnant à l'intérieur du récipient peut être connue en se reportant au tableau des tensions de vapeur de UF_6.

b) Réactions à haute température

Pour des températures atteignant 600°C, le cuivre est inutilisable à cause de sa sensibilité à l'oxydation, l'aluminium en raison de son bas point de fusion et l'acier inoxydable à cause de l'attaque énergique qu'il subit dans l'hexafluorure d'uranium à des températures aussi élevées. Le seul métal utilisable est le nickel (fig. 7 c). Le récipient contenant UF_6 est en acier. La pression existant à l'intérieur de l'appareil peut être modifiée et réglée en maintenant la température de cet évaporateur à la valeur désirée.

La réaction étant terminée, l'excès d'hexafluorure d'uranium est condensé dans le pot en acier et le produit formé est isolé de UF_6 par l'intermédiaire des vannes.

2/ Enceintes en verre

a) Opérations discontinues

L'appareil représenté figure 7 a est fixé sur une rampe à vide. UF_6 est piégé en B au moyen d'un tube "doigt de gant". La partie C de l'appareil contenant le fluorure à traiter est chauffée après scellement sous vide en A. Le fluorure d'uranium présente, dans ces conditions, une tension de vapeur peu élevée qui est celle du point froid B.

La fusibilité du verre Pyrex qui commence à se ramollir vers 500°C limite la température des traitements.

Quand la réaction est terminée, l'excès d'hexafluorure d'uranium est distillé en B et le tube est scellé en D afin d'isoler le produit de réaction.

b) Balances Mac-Bain

L'étude d'une réaction par la méthode décrite ci-dessus ne peut se faire qu'en discontinu : les prises de poids en hexafluorure d'uranium du fluorure traité ne sont connues qu'après arrêt complet de la réaction et dosage ultérieur des métaux. Pour suivre l'évolution des réactions et en faire une étude cinétique, nous avons utilisé une balance du type Mac Bain (45).

Le principe de cet appareillage de pesée consiste à repérer l'allongement d'un ressort en silice, à l'extrémité duquel se trouve suspendu l'échantillon soumis au traitement désiré.

L'étalonnage du ressort se fait en lui appliquant une charge donnée et en mesurant l'extension correspondante à l'aide d'un cathétomètre au centième de millimètre.

L'échantillon est placé dans une nacelle, soit en Pyrex, soit en platine, suspendue à l'extrémité inférieure du ressort de silice.

Ce ressort est situé dans une enceinte en verre Pyrex reliée à une rampe à vide (figure 8).

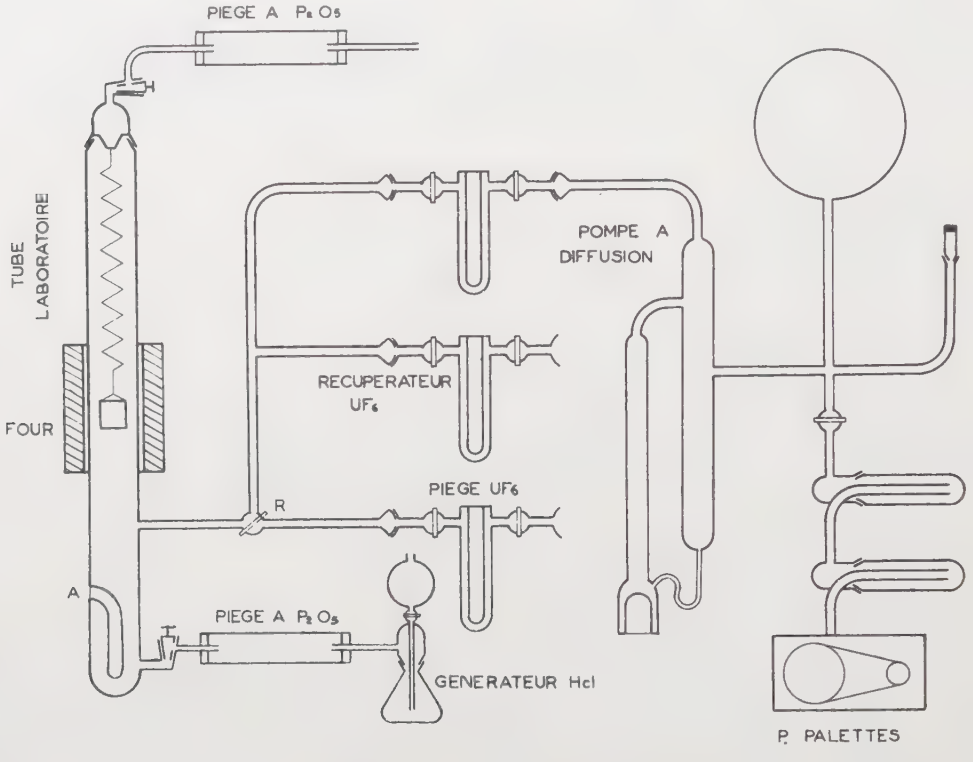


Fig. 8 - Balance de Mac-Bain.

L'opération est toujours conduite de la même façon : UF_6 est introduit dans le tube laboratoire par piégeage en A au moyen d'azote liquide. On isole la balance de la rampe à vide en fermant le robinet R et on chauffe l'échantillon à l'aide d'un four électrique.

Les mesures de température sont effectuées au moyen d'un thermocouple chrome allié-nickel allié dont l'extrémité est comprise entre la paroi du four et celle de l'enceinte réactionnelle. Ces températures ne correspondent donc pas exactement à celles auxquelles est soumis l'échantillon.

Cet appareil présente un inconvénient majeur : la présence abondante de graisse sur les rodages et les robinets peut, en effet, modifier le comportement de l'hexafluorure d'uranium. Cette difficulté a été tournée en remplaçant les graisses ordinaires par des graisses fluorées "Kel-F", résistant mieux à l'action fluorante de UF_6 ; néanmoins, après un contact d'une dizaine de jours avec l'hexafluorure ces graisses sont partiellement attaquées, et leur couleur passe au brun sombre. Pour éviter un tel inconvénient, nous avons eu recours à des balances Mac Bain enfermées dans des enceintes entièrement scellées.

Après plusieurs jours de réaction, les lectures de la position du ressort de silice sont rendues difficiles : en effet, même après un dégazage très prolongé, les enceintes réactionnelles renferment toujours des traces d'humidité, suffisantes pour hydrolyser de faibles quantités de UF_6 suivant la réaction :

$$UF_6 + 2\ H_2O \longrightarrow UO_2F_2 + 4\ HF$$

L'oxyfluorure d'uranium UO_2F_2 et les produits d'attaque de la silice du verre par l'acide fluorhydrique déposent sur les parois du tube-laboratoire sous forme d'un "voile blanc" rendant les lectures malaisées.

Pour éviter la formation de ce "voile blanc", les enceintes réactionnelles doivent être soumises à un traitement préalable au trifluorure de chlore ClF_3 qui élimine les dernières traces d'humidité du verre.

Même après sa formation à la surface du verre, ce "voile blanc" est détruit dans sa plus grande partie par un balayage de l'appareil avec ClF_3.

D - DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette technique a été utilisée à différents stades de nos manipulations pour les raisons suivantes :

a) Vérifier la pureté des fluorures employés dans les réactions. Les spectres de référence donnés par la littérature permettent, par comparaison avec les spectres des fluorures préparés, de vérifier la pureté des produits ou au contraire de déceler des impuretés par la présence de raies parasites.

b) Déterminer la fin d'une réaction, qui se traduit par la disparition complète des raies du produit de départ ; si la réaction est incomplète, le spectre du produit de départ subsiste, plus faible, et juxtaposé à un nouveau spectre ; si enfin, aucune réaction n'a lieu, le spectre initial reste seul et inchangé.

c) Etudier la structure des produits formés.

Il s'agit, ici, de diagrammes de poudre effectués en chambre photographique par la méthode Debye-Scherrer.

En raison de la forte hygroscopicité des produits, les échantillons étudiés sont scellés dans des aiguilles creuses de silice ou de "verre léger", à parois minces, spéciales pour les études de rayons X. Ces aiguilles, de 0,2 à 0,5 millimètre de diamètre, sont remplies sous boîte à gants, en atmosphère d'azote.

Le générateur utilisé est un appareil à tube démontable type "Cristallobloc", de la Compagnie Générale de Radiologie. Il fonctionne sous 50 kV et 12 mA.

La chambre photographique est cylindrique, de 240 millimètres de circonférence. Une règle graduée, photographiée sur le film avant la pose, permet de contrôler la variation de longueur éventuelle du film. Celui-ci est placé en position directe (les petits angles Θ sont au centre du film). Les pointés n'effectuent au dixième de millimètre à l'aide d'une règle transparente graduée en millimètres et d'une loupe. Ces précautions prises, on obtient une bonne précision dans l'évaluation des angles de Bragg Θ, donc des distances réticulaires.

Le rayonnement généralement utilisé est celui du cuivre dont la radiation K_β est éliminée par un filtre de nickel. Lorsque le produit étudié contient du fer ou du cobalt, on choisit l'anticathode de cobalt et on élimine K_β par un filtre de fer.

Cependant, quelle que soit l'anticathode, on est gêné par le rayonnement de fluorescence dû à l'uranium ; toutefois on l'élimine en partie grâce à une feuille d'aluminium de 25 à 50 microns d'épaisseur plaquée contre le film.

Longueurs d'ondes λ utilisées :

	$\lambda_{K\alpha_1}$ (Å)	$\lambda_{K\alpha_2}$ (Å)	$\lambda_{K\alpha}$ (Å) doublet non résolu.
Cu	1,54 051	1,54 433	1,5 418
Co	1,78 892	1,79 278	1,7 902

E - MESURES MAGNETIQUES

La détermination de la susceptibilité magnétique des produits obtenus s'effectue à l'aide d'une balance magnétique.

L'appareillage (46) est constitué par une balance Ugine-Eyraud adaptée à un système à vide et dont le tube-laboratoire se trouve placé entre les pièces polaires d'un électro-aimant. Ce dernier, alimenté par une batterie de 120 volts continus, est installé sur un socle de fraiseuse, ce qui permet de déplacer les pièces polaires dans trois directions perpendiculaires.

L'appareillage est représenté figure 9 et le montage électrique de l'électroaimant figure 10. Les forces magnétiques, auxquelles est soumis l'échantillon, sont connues grâce à un enregistreur électronique MECI et calculées par la formule :

$$\Delta p = k [V_2^2 - V_1^2]$$

V_1 et V_2 étant les tensions initiale et finale lues à l'enregistreur et k un facteur de proportionnalité déterminé par étalonnage préalable. La susceptibilité magnétique est calculée en fonction de Δp par l'une des deux formules suivantes :

a) Méthode de Faraday

$$g \Delta p = m \chi H \frac{\delta H}{\delta x}$$

$\frac{\delta H}{\delta x}$ est le gradient de champ le long de l'axe vertical et $H \frac{\delta H}{\delta x}$ doit être constant pour la masse m de substance.

b) Méthode de Gouy

$$g \Delta p = \frac{1}{2} S K [H^2 - H_o^2] .$$

méthode utilisée pour les barreaux de section S, H et H_o étant les champs aux extrémités.

Le produit $H \frac{\delta H}{\delta x}$ en fonction de la hauteur par rapport à la plateforme de l'électroaimant a été obtenu par mesure de la force magnétique sur une substance étalon de susceptibilité connue (sel de Mohr parfaitement pur). Les courbes obtenues fixent l'emplacement et l'intervalle de hauteur où $H \frac{\delta H}{\delta x}$ est constant au trentième près, et ceci pour différentes valeurs de l'entrefer.

Une gamme étendue de champs magnétiques est souvent nécessaire pour permettre de construire les courbes de susceptibilité magnétique en fonction du champ H. Pour l'emplacement précédemment déterminé, on a donc étalonné H et $H \frac{\delta H}{\delta x}$ pour différentes valeurs du courant de l'électroaimant repéré à l'ampèremètre, et ceci pour différents entrefers.

F - DOSAGES

On a recours aux dosages chimiques pour déterminer, soit la prise de poids des fluorures métalliques en hexafluorure d'uranium, soit la composition des combinaisons nouvelles formées.

Nous avons décrit dans le chapitre précédent les différentes techniques utilisées pour le dosage de l'uranium. Il faut, dans chaque cas, séparer l'ion métallique de l'ion U^{6+}. Cette séparation est effectuée, soit avant, soit au cours même du dosage par des réactifs sélectifs comme nous le verrons dans les prochains chapitres. En plus des dosages pratiqués sur les cations, il a fallu aussi déterminer la teneur des produits en halogènes.

a) Dosage du chlore

L'halogénure est précipité au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent (47). L'excès d'ions Ag^+ est dosé par le thiocyanate en présente de fer ferrique. La coloration rouge du thiocyanate ferrique apparaît dès qu'il y a un excès de réactif. Pour éviter l'action du thiocyanate en excès sur AgCl, on l'isole de la solution au moyen d'une petite quantité d'un composé organique, en ce cas, le nitrobenzène, qui enrobe le précipité et le sépare ainsi de la phase aqueuse.

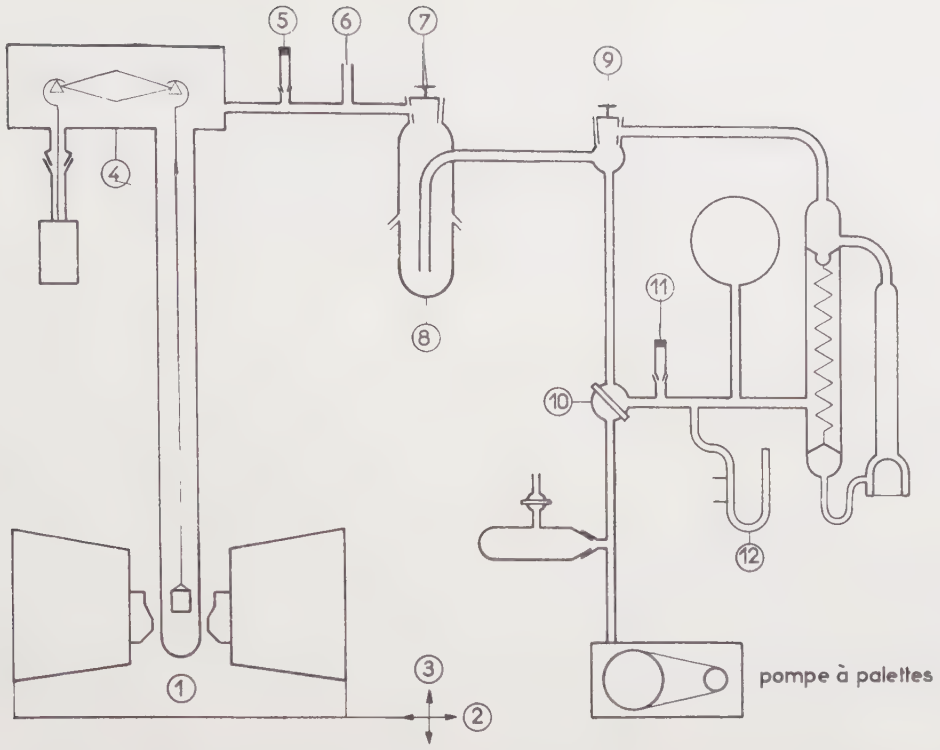


Fig. 9 - Balance magnétique - 1 - Electro-aimant - 2.3 - Possibilités de déplacements - 4 - Balance Eyraud - 5 - Jauge - 6 - Entrée pour mesure de surface - 7 - Robinet d'isolement de la balance - 8 - Piège Azote liquide - 9.10 - Robinets liaison directe, appareillage, ppe. à palettes - 11 - Jauge vide primaire - 12 - Sécurité vide primaire.

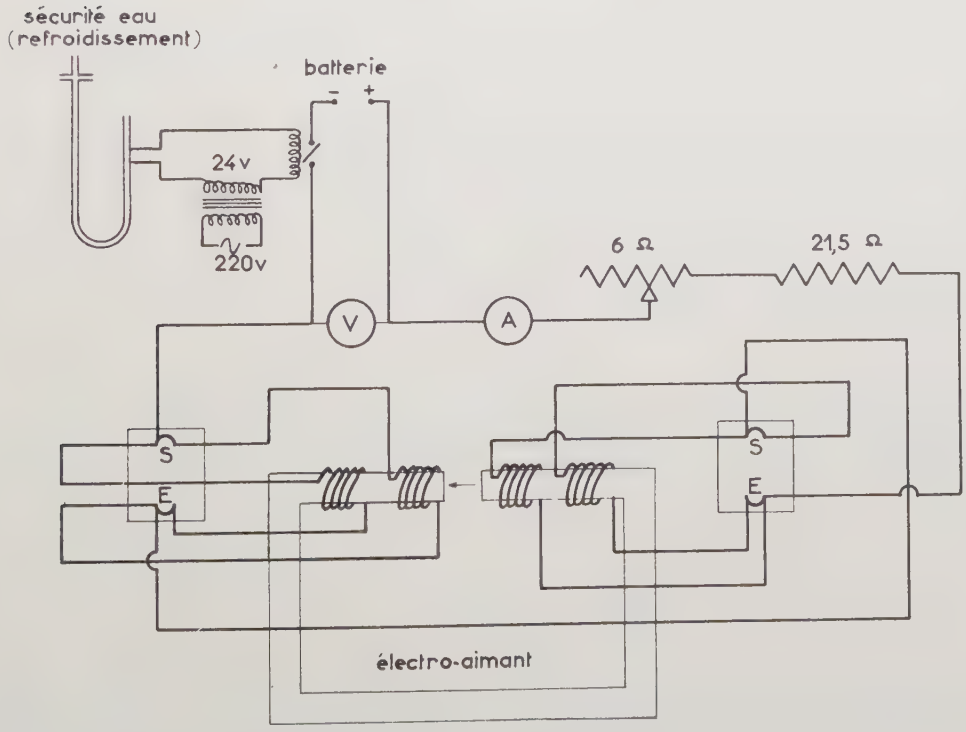


Fig. 10 - Montage électrique de l'électro-aimant.

b) Dosage du fluor

Le dosage des ions fluorures par la méthode classique (48) donne des résultats satisfaisants. Pour doser des quantités très faibles de fluor, il est préférable de remplacer l'alizarine sulfonate de baryum, indicateur de l'excès de thorium dans la méthode précédente, par le composé résultant de la copulation de l'acide p-sulfanilique avec le sel de sodium de l'acide chromotropique (49) (acide dihydroxy 1,8 naphtalène disulfonique 3,6) appelé SPADNS. Les deux méthodes reposent sur le fait qu'une addition de Th^{4+} à une solution de fluorure donne un précipité de fluorure de thorium ThF_4.

CHAPITRE III

ACTION DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM SUR QUELQUES FLUORURES DE MÉTAUX DIVALENTS

A - FLUORURE DE NICKEL NiF_2

1/ Etude à la balance Mac Bain

a) Etude de la prise de poids en UF_6

Dans un premier cas nous soumettons à l'action de l'hexafluorure d'uranium du fluorure de nickel préparé par fluoration d'une poudre de nickel exformiate (50). Le produit, maintenu à température ambiante, ne subit aucune prise de poids. Cette prise reste négligeable juqu'à 100°C, température à laquelle la réaction devient sensible. La prise de poids croît régulièrement avec la température et tend vers un palier qui n'est pas affecté par un chauffage prolongé. Les résultats portés sur la figure 11 a montrent que la réaction semble terminée à 200°C après 24 heures de chauffage.

L'état du système est alors :

{ Pourcentage de UF_6 dans le produit final : 3,5 %
{ Rapport U/Ni : 0,01

Le produit, extrait de la nacelle et soumis à une analyse par diffraction de rayons X, présente un cliché identique à celui du fluorure de nickel pur.

Une manipulation, sensiblement analogue à la précédente, conduit à une prise de poids en UF_6 de 3,4 % (courbe 11 b). Là encore, les rayons X ne montrent aucune modification de structure du produit initial. La différence entre les deux courbes peut être expliquée par des traitements thermiques ou des états de surface différents des deux fluorures de nickel.

Dans un deuxième cas, l'hexafluorure d'uranium est mis en contact avec du fluorure de nickel provenant de la fluoration de chlorure de nickel anhydre. Nous notons (figure 12 a) une prise de poids de 6,0 %. Le produit présente le même diagramme X que NiF_2.

Sur la figure 12 b, nous pouvons observer une prise de poids anormale due au dépôt dans la nacelle d'oxyfluorure d'uranium $U O_2 F_2$ produit par l'hydrolyse d'UF_6 au contact de l'humidité de l'enceinte.

En effet, des stries de la graisse des rodages ont provoqué une entrée d'air humide dans le tube réactionnel.

b) Isobare d'adsorption de UF_6 sur NiF_2

Pour tracer une telle courbe, nous devons maintenir constante la pression, c'est-à-dire la tension de vapeur p de l'hexafluorure d'uranium, en fixant la température du point froid à une valeur déterminée T. Un four électrique entourant le tube-laboratoire permet de faire varier la température de l'échantillon à étudier.

Si la pression est maintenue constante dans l'équation donnant le nombre σ de molécules adsorbées par unité de surface,

$$\sigma = \frac{ko \quad p}{\sqrt{T}} \; e^{\quad Q/RT} \qquad (1)$$

nous obtenons l'équation de l'adsorption isobare (51). L'influence de $\sqrt{T}$ est faible par rapport à la puissance de e. Donc le nombre de molécules adsorbées décroît exponentiellement lorsque la température augmente.

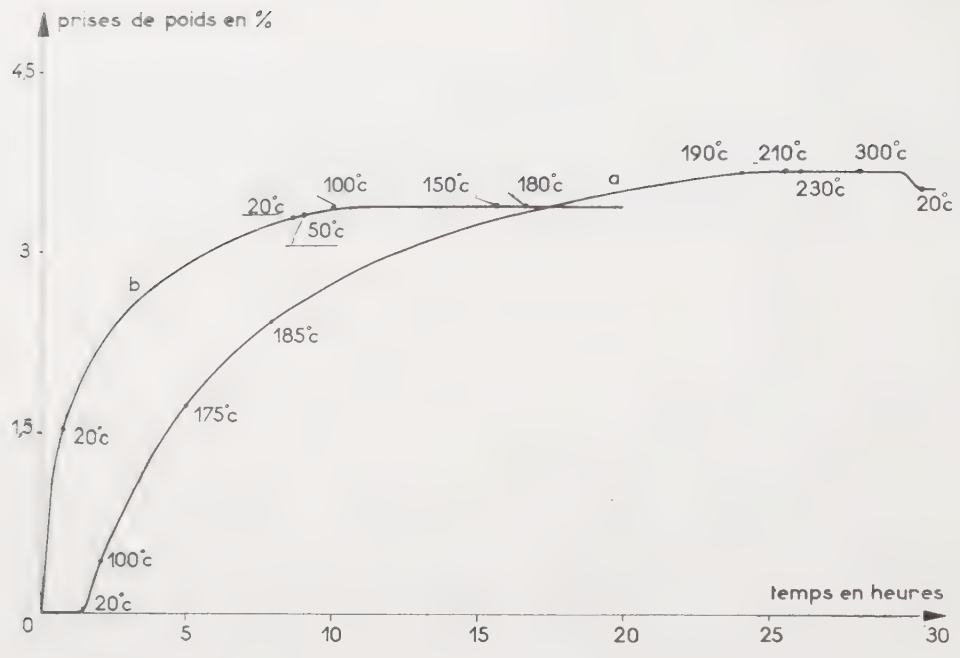


Fig. 11 - Action de UF_6 sur $Ni F_2$ (ex-formiate).

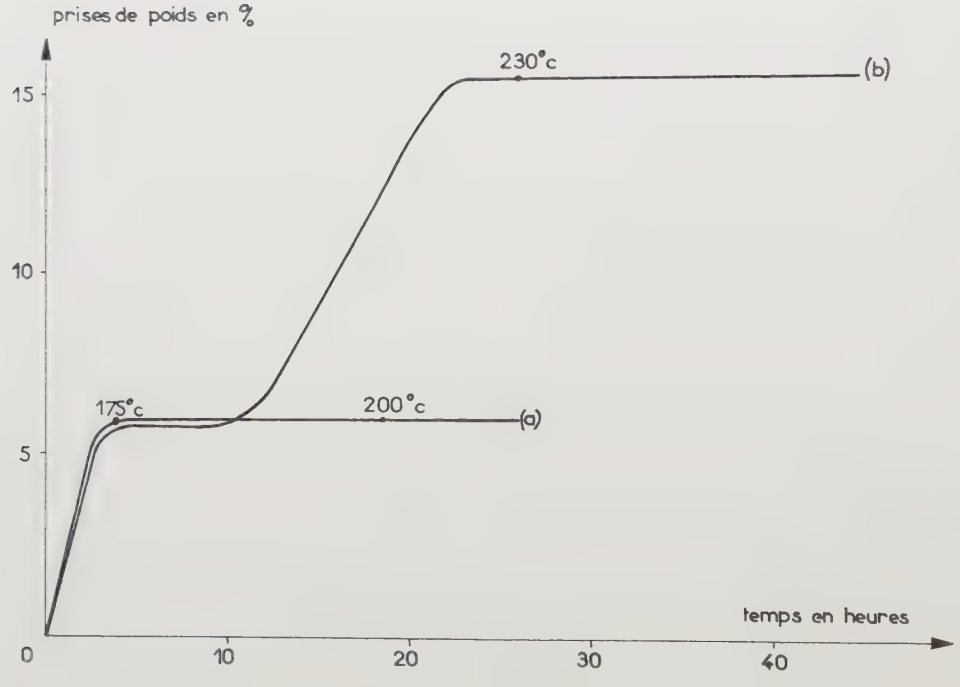


Fig. 12 - Action de UF_6 sur $Ni F_2$ (ex-chlorure).

Dans certains cas, la décroissance exponentielle de σ avec des températures croissantes présente une brisure et, à une certaine température, on peut observer une augmentation brusque de σ. Cela signifie qu'il se produit un changement dans la nature de l'adsorption et indique très souvent que les molécules passent d'un état d'adsorption physique à un état de chimisorption. La courbe présente alors deux branches qui décroissent d'une façon exponentielle avec la température.

Les résultats qui concernent l'adsorption de UF_6 sur du fluorure de nickel, sont portés sur la figure 13. La tension de vapeur du fluorure d'uranium a été maintenue à la valeur de 65 millimètres de mercure. Nous pouvons constater une certaine cassure entre deux courbes variant d'une façon approximativement exponentielle avec la température. Ce résultat ne suffit pas pour admettre à priori l'apparition d'une adsorption chimique vers 45°C. Avant de retenir une telle explication nous devons chercher si elle est compatible avec la valeur de la chaleur d'adsorption Q.

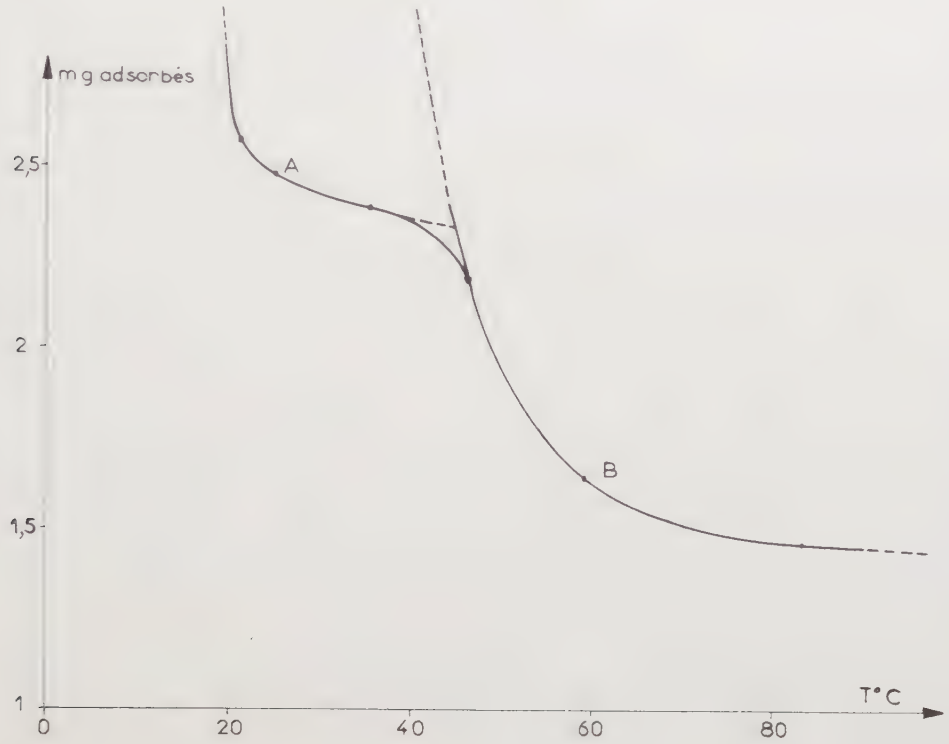


Fig. 13 - Isobare d'adsorption de UF_6 sur NiF_2.

Calcul de Q

En appelant σ_1 et σ_2 les nombres de molécules adsorbées par unité de surface relatifs à deux points différents de la courbe, nous pouvons écrire :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\sqrt{T_2}}{\sqrt{T_1}} \; e^{Q/R \; / \; \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad \text{soit}$$

$$Q_j = R \frac{\log \frac{\sigma_1 \sqrt{T_1}}{\sigma_2 \sqrt{T_2}}}{\log e \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (2)$$

A l'aide des résultats obtenus, l'équation (2) conduit aux valeurs suivantes :

Q_1 = 1 150 calories pour la branche A de la courbe.
Q_2 = 435 calories pour la branche B.

Ces valeurs de Q nous montrent qu'il ne s'agit pas là de chimisorption (caractérisée par des valeurs supérieures à 10 000 calories) mais d'adsorption physique. Le décrochement observé vers 45°C peut s'expliquer par un changement d'état physique de l'hexafluorure d'uranium. En effet, nous nous trouvons au voisinage du point triple de ce fluorure. La température de ce point triple peut être légèrement abaissée, étant donné que nous avons affaire à une phase à deux dimensions (phase adsorbée) et non à trois dimensions.

2/ Etude de la réaction en vase clos à 350°C

UF_6 est maintenu pendant cinq jours au contact de fluorure de nickel chauffé à 350°C. Le produit reste identique à lui-même pendant toute la durée de l'essai et présente la composition suivante après réaction :

Rapport U/Ni = 0,029

La diffraction des rayons X montre encore, pour le produit final, un cliché identique à celui de NiF_2.

Nous avons mis en évidence, par méthode pondérale, l'adsorption physique de UF_6 sur NiF_2. L'absence de raies nouvelles sur les clichés de diffraction X, exclue, en effet, la possibilité de réaction chimique entre ces deux fluorures.

Tableau 4

Réactifs	Température	Durée	Prises de poids	Rapport U/Ni
NiF_2 UF_6 gazeux (Mac Bain)	300° C	30 h	3,5 %	0,01
NiF_2 UF_6 gazeux (Mac Bain)	200° C	20 h	3,4 %	0,01
NiF_2 UF_6 gazeux (Mac Bain)	200° C	25 h	6,0 %	0,02
NiF_2 UF_6 gazeux (tube scellé).	350° C	5 jours	9,5 %	0,029

Remarque : Nous avons chauffé à température élevée des mélanges équimoléculaires de UF_4 et de NiF_2. Il n'a été trouvé aucune réaction entre ces deux fluorures jusqu'à 700°C, car leurs diagrammes caractéristiques de diffraction X restent inchangés.

Ce résultat a été confirmé par l'analyse thermique différentielle (52) qui ne manifeste aucun pic de réaction dans le domaine de température compris entre 0 et 700°C. Nous pouvons donc affirmer qu'il n'y a pas de réaction entre le fluorure de nickel et le tétrafluorure d'uranium en dessous de 700°C.

B - ACTION DE UF_6 SUR CaF_2

Nous avons soumis le fluorure de calcium à différents traitements par l'hexafluorure d'uranium. Même à température élevée, nous n'avons pas noté la moindre modification du fluorure de départ.

C'est ainsi que CaF_2, traité pendant sept jours à 450°C par de l'hexafluorure d'uranium ne présenté aucun changement de diagramme de diffraction X.

D'autre part des dosages chimiques d'uranium et de calcium effectués sur les produits obtenus, exprimés en rapport U/Ca, fournissent la valeur suivante :

0,015 atome de U/ atome de Ca

Il est donc logique d'admettre que CaF_2 ne présente aucune réactivité vis-à-vis de UF_6, la très faible prise de poids observée pouvant s'expliquer par une désorption incomplète du fluorure.

C - ACTION DE UF_6 sur PbF_2

L'hexafluorure d'uranium réagit sur le difluorure de plomb pour donner naissance à des produits jaune clair qui se dissolvent dans l'acide nitrique concentré à l'ébullition en donnant des solutions jaune clair.

Le plomb est dosé par précipitation par le bichromate de potassium N/10 (65). Le chromate de plomb formé est séché à 110°C à l'étuve et pesé.

Nous avons porté sur le tableau 5 les différents résultats obtenus en soumettant le fluorure de plomb à l'action de UF_6 pendant des temps plus ou moins longs et à des températures plus ou moins élevées. Nous constatons que la réaction entre les deux fluorures, faible encore à 200°C, est très avancée à 420°C.

Les produits préparés à 350°C et 420°C présentent des diagrammes de diffraction X identiques, mais entièrement différents de celui du fluorure de plomb de départ.

Dans les produits obtenus, on met en évidence un certain nombre de phases. Nous retrouvons, en effet, les raies principales de UF_4 et celles de PbF_4. Celles de PbF_2 ont disparu.

Tableau 5

UF_6	Durée en jours	Température	Pression de UF_6	Couleur du produit	Pourcentage d'uranium dans le produit obtenu	Diffraction X
gazeux	7	200° C	85 mm	jaune très clair	8,8 %	diagramme très voisin de celui de PbF_2
gazeux	3	350° C	85 mm	jaune clair	17,4 %	diagramme entièrement différent de celui de PbF_2
gazeux	10	420° C	85 mm	jaune clair	29,8 %	diagramme entièrement différent de celui de PbF_2

Les quelques raies non expliquées par les deux constituants principaux, correspondent assez exactement aux raies les plus fortes du diagramme du composé entre UF_6 et PbF_4 étudié plus en détail dans le chapitre V.

Il semble donc logique d'admettre que l'hexafluorure d'uranium agit sur le difluorure de plomb en tant qu'agent fluorant, suivant la réaction :

$$PbF_2 + UF_6 \longrightarrow PbF_4 + UF_4$$

Le tétrafluorure de plomb ainsi formé peut donner un composé (cf. chap. V) en présence d'un excès d'hexafluorure d'uranium.

Cette réaction est à rapprocher de celle que l'on observe quand on chauffe à 230°C de l'hexafluorure d'uranium (sous une pression égale à 17,7 mm de mercure) dans une enceinte en acier (19). Nguyen-Nghi a remarqué en effet la formation de FeF_3 et de U_2F_9, sans la moindre trace de FeF_2, ces deux composés étant identifiés par la méthode Debye-Scherrer. Cela montre donc qu'en présence de UF_6, le fer dans le fluorure est à son maximum de degré doxydation.

CONCLUSION

L'hexafluorure d'uranium semble être inerte vis à vis des fluorures de métaux divalents, sauf dans le cas où le métal peut exister à une valence supérieure. Dans un tel cas, UF_6 fonctionne comme agent fluorant, se transforme en tétrafluorure et le fluorure métallique est oxydé en fluorure tri-ou-tétravalent.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM SUR QUELQUES FLUORURES DE MÉTAUX TRIVALENTS

A - FLUORURE D'ANTIMOINE SbF_3

Les produits de réaction de UF_6 avec le trifluorure d'antimoine sont dissous dans l'eau ; il reste un résidu vert insoluble qui se solubilise lorsque nous rajoutons quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Dans tous les cas, les solutions obtenues sont vert clair.

Sur ces solutions nous effectuons une séparation des cations présents par l'hydrogène sulfuré. L'antimoine s'élimine sous forme de Sb_2S_3 et Sb_2S_5 qui précipitent. Le sulfure d'uranyle UO_2S est soluble en milieu acide.

L'hydrogène sulfuré est chassé de la solution par ébullition prolongée, et l'uranium dosé par gravimétrie : précipitation de l'uranate d'ammonium par l'ammoniaque, calcination et pesée sous forme de l'oxyde U_3O_8 (53).

Les sulfures d'antimoine sont dissous en milieu très acide, réduits par SO_2, et dosés volumétriquement par le bromate de potassium (54).

Résultats des dosages

Sur le fluorure d'antimoine, nous n'avons effectué qu'un seul type d'essai : la réaction avec UF_6 liquide. Ce fluorure présente, en effet, une tension de vapeur importante à partir de 50°C (107 mm de mercure à 62°C (55)), et nous avons dû opérer en bombe fermée, sans point froid, pour éviter toute condensation du fluorure de départ.

Les résultats sont portés sur le tableau 6 a.

La réaction semble terminée lorsque la composition du produit atteint la valeur de 17 atomes d'uranium pour 100 atomes d'antimoine. Par ailleurs les produits obtenus sont identiques, aussi bien par leur aspect que par les diagrammes de diffraction X qu'ils fournissent (Planche I). Tous ces clichés montrent une parfaite analogie des composés obtenus avec le fluorure d'antimoine de départ.

Le produit est bleu-vert, mais cette coloration n'existe qu'en surface, car par broyage nous retrouvons la couleur blanche du fluorure d'antimoine de départ (cliché 1).

Tableau 6 a

Durée en jours	Température	Pression de UF_6	Couleur du produit obtenu	Rapport U/Sb	Cliché RX
7	125° C	5 400 mm	bleu-vert	0,15	
13	125° C	5 400 mm	bleu-vert	0,17	2
13	125° C	5 400 mm	bleu-vert	0,15	3
24	125° C	5 400 mm	bleu-vert	0,17	4

Sur le tableau 6 b nous avons reporté le détail des dosages chimiques relatifs à deux solides obtenus dans les mêmes conditions de traitement par l'hexafluorure d'uranium liquide.

La température est maintenue à 120°C pendant 13 jours. UF_6 étant sous forme liquide, la pression s'élève à 5 400 millimètres de mercure.

Tableau 6 b

Produit	Dosage Uranium %		Dosage antimoine %		Dosage fluor %		Composition
		Moyenne		Moyenne		Moyenne	
1	17,0 17,1	17,1	51,6 51,6	51,6	31,4 31,3	31,4	$SbU_{0,17}F_{3,90}$ ou $\sim SbF_3 - 0,17\,UF_6$
2	14,8 15,1	15,0	53,1 53,3	53,2	31,8 31,9	31,9	$SbU_{0,17}F_{3,75}$ ou $\sim SbF_3 - 0,15\,UF_6$

Nous voyons que deux essais consécutifs ne sont pas parfaitement reproductibles. En outre, il apparaît dans les deux cas un léger déficit en fluor.

Nous admettrons donc par la suite, que les formules résultant des dosages chimiques sont valables entre certaines limites ; outre la difficulté des dosages, nous sommes tributaires de la désorption plus ou moins poussée des solides et de la perte toujours possible de fluor sous forme de H F gazeux au moment de l'hydrolyse des produits.

Conclusion

D'après le dosage chimique, l'évolution de la réaction semble terminée lorsque la composition atteint la valeur $\frac{U}{Sb} = 0,170$. Néanmoins, le composé nouveau ne semble exister qu'à la surface du fluorure d'antimoine. Il est assez frappant que, pour des teneurs aussi importantes en uranium, nous n'observions aucune modification de structure du fluorure de départ. Une explication possible est que le fluorure d'antimoine, attaquant très rapidement le verre et la silice, rend poreuse l'aiguille scellée dans laquelle il se trouve. Ceci semble confirmé par l'apparition de colorations blanchâtres sur les parois des aiguilles. Le produit se trouverait ainsi placé au contact de l'air humide, et pourrait être décomposé en ces constituants. UF_6 serait alors hydrolysé en UO_2F_2 assez finement divisé pour ne pas modifier le diagramme du fluorure d'antimoine de départ.

B - FLUORURE DE BISMUTH, BiF_3

Le comportement de BiF_3 dans une atmosphère de UF_6 a été étudié récemment (3) (6) ; à des températures relativement peu élevées, il n'a été trouvé aucune réaction entre ces deux fluorures. Nous avons repris ce travail en opérant à plus haute température.

Les produits de la réaction entre UF_6 et BiF_3 sont dissous, soit dans l'acide nitrique concentré et chaud, soit dans l'acide perchlorique. Les solutions obtenues sont vertes.

Pour doser le bismuth, il suffit de précipiter l'hydroxyde de bismuth par le mélange ammoniaque et carbonate d'ammonium (56). Dans ces conditions, U (VI) donne un complexe carbonique soluble. L'hydroxyde de bismuth est ensuite calciné et pesé sous forme de Bi_2O_3.

Sur une autre prise d'essai, l'uranium est précipité simultanément avec le bismuth par l'ammoniaque seule et l'on pèse le mélange d'oxydes $Bi_2O_3 + U_3O_8$. Ce dosage d'uranium est confirmé par un dosage photocolorimétrique (57).

Résultats des dosages

Les résultats des essais sont reportés sur le tableau 7.

Tableau 7

	Durée en jours	Température	Pression de UF_6	Couleur du produit obtenu	Rapport $U/_{Bi}$	Cliché R.X
UF_6 liquide	9	120° C	4700 mm	jaunâtre	0,29	3
UF_6 gazeux	6	310° C	80 mm	jaune vert	0,17	
UF_6 gazeux	10	300° C	80 mm	jaune vert	0,25	2
UF_6 gazeux	1	460° C	80 mm	brun clair	0,79	4

Diffraction X

Nous trouvons sur la planche II les diagrammes correspondant aux différents produits. Nous remarquons l'apparition de raies supplémentaires à celles du diagramme de BiF_3 (cliché 1), en nombre d'autant plus grand que la réaction est plus complète. La réaction entre les deux fluorures est sensible à 300°C, mais elle est plus développée si elle est conduite dans l'hexafluorure liquide à 120°C (cliché 3) ; elle n'est cependant pas totale car nous décelons la présence des raies du fluorure de bismuth initial (38), (36). Ceci est conforme aux résultats du dosage chimique.

Le cliché 4 correspondant au produit préparé à haute température est formé uniquement de raies nouvelles qui se retrouvent toutes sur le cliché 3. Il est donc permis de penser que, dans ce cas, la réaction est complète.

La particularité de ce cliché est sa très grande ressemblance, dans la disposition des raies, avec celui de UF_4 ou celui de U_4F_{17}. Néanmoins, il apparaît nettement que nous n'avons affaire à aucune de ces deux phases, pas plus qu'à l'un des fluorures intermédiaires signalés par Nguyen-Nghi (2). Nous indiquons sur le tableau 9 les distances réticulaires correspondant à ce composé, en comparaison avec celles de UF_4.

Tableau 9

BiF_3-UF_6		UF_4		BiF_3-UF_6		UF_4		BiF_3-UF_6		UF_4	
dA°	I	dA°	$\frac{I}{I_o}$	dA°	I	dA°	$\frac{I}{I_o}$	dA°	I	dA°	$\frac{I}{I_o}$
4,05	mf	4,17	60	1,82	tf	1,83	5	1,09	tf		
						1,80	3				
3,82	f	3,91	30	1,78	tf	1,78	2	1,07	tf		
3,60	mf	3,69	80	1,71	m	1,72	10	1,06	f		
						1,69	10				
3,44	f	3,53	10	1,63	mf	1,64	30	1,04	f		
3,33	mf	3,34	5	1,59	tf	1,60	1	1,02	tf		
3,22	m	3,26	40	1,56	tf	1,54	10	0,972	tf		
2,91	f	2,75	2	1,47	tf	1,48	30	0,939	tf		
						1,45	10				
2,63	tf	2,69	10	1,42	f	1,44	10	0,920	tf		
2,55	f	2,55	2	1,38	tf			0,890	f		
2,53	f			1,35	f			0,861	f		
2,38	tf	2,29	2	1,31	mf			0,834	tf		
2,22	tf			1,29	tf			0,824	tf		
2,13	tf	2,10	6	1,26	f			0,815	tf		
		2,07	10	1,24	f						
2,01	tf	2,02	100	1,17	tf			0,800	tf		
1,97	m	1,99	25					0,791	tf		
1,92	f	1,95	5	1,13	tf			0,785	tf		
1,89	f			1,12	tf						
1,86	mf	1,85	40	1,11	tf						

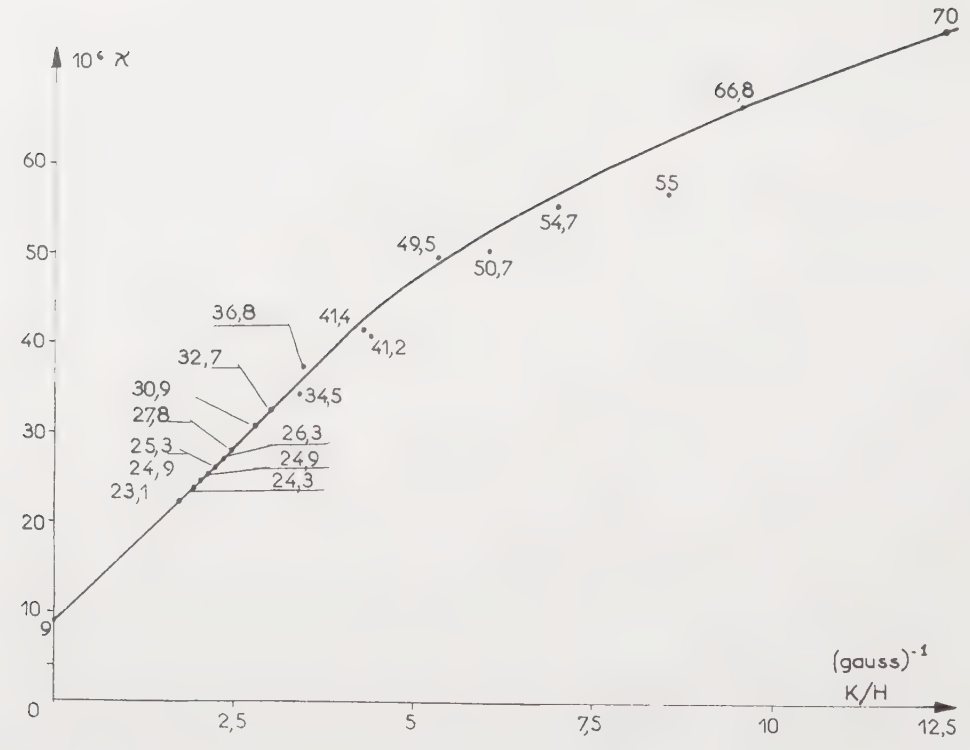


Fig. 14 - Susceptibilité magnétique de BiF_3, x UF_6.

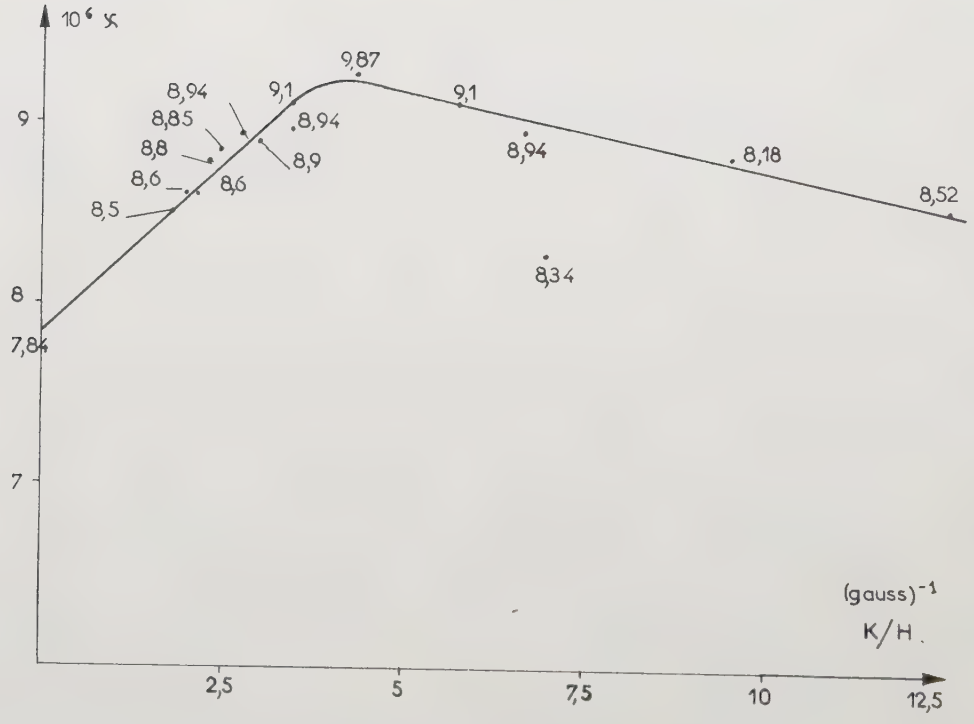


Fig. 15 - Susceptibilité magnétique de U_4 F_{17}.

Dans ce tableau, comme par la suite dans les tableaux relatifs aux diagrammes de diffraction X, on a noté l'intensité des raies par :

F = forte	tf = très faible
m = moyenne	ttf = extrêmement faible
f = faible	D = diffuse
	L = large

Mesures magnétiques

La valeur de la susceptibilité magnétique est mesurée par la méthode d'extrapolation pour une valeur infinie du champ magnétique.

L'échantillon de 166,2 mg est maintenu à température ambiante. La courbe de variation de χ en fonction de K/H est représentée fig. 14.

$$\chi = (9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$$

Les valeurs déterminées par la même méthode pour UF_4 et U_4F_{17} sont respectivement :

$$\chi_{UF_4} = (11,6 \pm 0,5)\ 10^{-6}$$

$$\chi_{U_4F_{17}} = (7,8 \pm 0,5)\ 10^{-6}$$

Pour UF_4, la valeur de χ indiquée est obtenue en prenant la moyenne entre les différentes valeurs suivantes :

H_{Gauss}	1 750	2 643	3 348	3 964	5 110	6 343	7 136	8 105	8 898	9 691
$10^6 \chi$	11,8	11,0	11,05	11,19	11,9	11,8	11,66	11,68	11,45	11,52

Dans le cas de U_4F_{17}, la susceptibilité magnétique variant davantage avec la force du champ magnétique, nous avons été amenés à utiliser la méthode d'extrapolation pour un champ magnétique infini. La courbe obtenue est représentée figure 15.

En conclusion, nous pouvons dire que le fluorure de bismuth, soumis à l'action de l'hexafluorure d'uranium, donne naissance à une phase nouvelle lorsque le traitement est suffisamment poussé. La réaction semble complète lorsque le rapport U/Bi atteint la valeur : 79 %. La phase qui apparaît est caractérisée par un diagramme de diffraction X présentant une grande analogie avec ceux de UF_4 et des fluorures intermédiaires d'uranium.

C - FLUORURE FERRIQUE FeF_3

Les produits de la réaction de UF_6 avec FeF_3 sont dissous, soit dans l'acide chlorhydrique 22° Beaumé, soit dans l'acide sulfurique concentré et chaud. Les solutions obtenues sont vertes.

Nous avons utilisé deux types de dosage pour déterminer la teneur des produits en uranium :

- soit une précipitation des ions Fe^{3+} par le cupferron (58), les ions U^{6+} ne précipitant pas dans ces conditions ; on précipite ensuite l'uranium par l'ammoniaque sur le filtrat, duquel il faut soigneusement éliminer le gaz carbonique pouvant provenir du cupferron (ce dernier, en effet, est conservé en présence de carbonate d'ammonium).

- soit une précipitation de l'hydroxyde ferrique par le mélange ammoniaque et carbonate d'ammonium et pesée sous forme de Fe_2O_3. Les ions U^{6+} restent solubilisés. On effectue la précipitation ultérieure des ions U^{6+} et Fe^{3+} sur une autre prise d'essai par l'ammoniaque seule, après élimination des ions fluorures.

Résultats des dosages

Tableau 10

	Durée en jours	Température	Pression de UF_6	Couleur du produit	Rapport U/Fe	Cliché R.X
UF_6 gazeux	4	300° C	80 mm	vert clair	0,08	2
UF_6 liquide	9	92° C	2 450 mm	vert clair	0,07	3
UF_6 gazeux	13	310° C	80 mm	vert grisâtre	0,10	4
UF_6 gazeux	2	490° C	80 mm	bleu vert clair	0,56	5

Diffraction X

Les clichés correspondant aux différents produits préparés sont reportés sur la planche III.

a) Sur les spectres de diffraction des composés obtenus aux températures moyennes, nous retrouvons les raies de FeF_3 (35) (FeF_3 : cliché 1). En plus de celles-ci, nous voyons apparaître des raies nouvelles en nombre d'autant plus grand que la réaction est plus complète. Ceci tend à prouver l'existence d'une phase nouvelle caractérisée par la série de raies que nous retrouvons sur le tableau 11.

Nous observons déjà une ressemblance assez grande avec le spectre de UF_4.

b) Dans le cas des réactions à haute température, les raies caractéristiques de FeF_3 et de αUF_5 se reconnaissent sur les clichés (cliché 5). En plus de ces spectres, nous trouvons des raies que nous n'avons pu attribuer à aucun composé connu et qui présentent une grande analogie avec celles du tétrafluorure d'uranium.

Tableau 11

U/Fe = 0,103		U/Fe = 0,080		U/Fe = 0,066	
$d_{K\alpha}$ A°	I	$d_{K\alpha}$ A°	I	$d_{K\alpha}$ A°	I
9,42	m + L	9,42	f	9,42	f
		8,27	f		
		6,70	f		
6,03	tf	6,08	mf		
5,43	tfL				
		5,31	f		
4,63	mf	4,65	tfL	4,68	tf
4,16	mf	4,16	f	4,16	f
3,53	mf	3,55	f	3,58	tf
3,40	ttf D				
3,26	f	3,26	tf	3,26	tf
3,20	ttf	3,12	tf		
3,02	ttf	3,03	tf		
2,94	tf			2,96	ttf
2,80	ttf	2,81	tf	2,81	ttf
2,52	ttf				
2,41	ttf				
2,33	ttf				
2,19	ttf	2,15	tf		
2,07	f	2,07	tf	2,08	tf

(suite tableau 11)

U/Fe = 0,103		U/Fe = 0,080		U/Fe = 0,066	
$d_{K\alpha}$ A°	I	$d_{K\alpha}$ A°	I	$d_{K\alpha}$ A°	I
1,99	tf	1,98	tf	1,98	ttf L
1,97	tf	1,93	f	1,92	ttf
1,90	ttf				
1,81	ttf				
1,76	ttf			1,77	ttf
1,72	ttf			1,72	ttf
1,46	ttf				
1,42	ttf				
1,39	ttf				
1,28	tf	1,28	tf	1,29	ttf
1,27	ttf	1,28	ttf	1,27	ttf
28 raies		18 raies		14 raies	

On peut admettre que cette série de raies nouvelles constitue le spectre caractéristique du produit de réaction à haute température entre UF_6 et FeF_3. Le produit semble instable et une température trop élevée le décompose en FeF_3 et en fluorures intermédiaires d'uranium.

Nous trouvons, sur le tableau 12, les distances réticulaires comparées du composé et du tétrafluorure d'uranium.

Tableau 12

Composé		UF_4	
dK_α A°	I	dK_α A°	$\frac{I}{I_o}$
5,05	t f	5,15	-
4,89	f		
4,04	t f	4,17	60
3,92	t f	3,91	30
3,67	m	3,69	80
3,59	t f	3,53	10
3,34	t f	3,34	5
3,05	t f	3,26	40
		2,75	2
		2,69	10
2,47	t f	2,55	2
		2,29	2
		2,10	6
2,08	t f	2,07	10
2,02	t f	2,02	100
1,99	t f	1,99	25
		1,95	5
		1,85	40
		1,83	5
1,81	t f	1,80	3
		1,78	2
		1,72	10
		1,69	10
1,65	t f	1,64	30
1,35	t f		

Conclusion

L'action de UF_6 sur FeF_3 conduit à des produits variables suivant la température. Aux températures moyennes nous voyons apparaître une phase nouvelle, différente de celle qui semble exister à température plus élevée. Cette dernière est caractérisée par la ressemblance de son diagramme X avec celui du tétrafluorure d'uranium.

D - FLUORURE D'ALUMINIUM AlF_3

Les produits de la réaction de UF_6 avec AlF_3 sont mis en solution par une fusion oxydante dans le mélange à parts égales de carbonate de sodium et de carbonate de potassium. Les produits qui ont réagi à haute température sont plus facilement solubles que AlF_3 ; c'est ainsi que nous parvenons à les dissoudre par des traitements successifs à l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition et à l'acide sulfurique concentré et chaud. Les solutions obtenues sont vertes.

Le dosage de l'uranium est effectué par réduction par le zinc, oxydation ultérieure de U (III) en U (IV) par un barbottage d'air, et enfin, oxydation de U (IV) en U (VI) par le bichromate de potassium.

L'aluminium est dosé par précipitation sous forme d'alumine, après élimination des ions fluorures (59) (60).

Résultats des dosages

Ils sont reportés sur le tableau 13.

La prise de poids en uranium est très faible, même pour des temps de chauffage relativement longs, alors que pour les fluorures précédents des phases nouvelles apparaissaient dans le domaine de température considéré. La réaction est beaucoup plus rapide à température élevée.

Tableau 13

	Durée	Température	Pression de UF_6	Couleur du produit	Rapport U/Al	Clichés RX
UF_6 gazeux	5 jours	300° C	85 mm	blanc grisâtre	0,01	
UF_6 gazeux	12 jours	310° C	85 mm	blanc grisâtre	0,01	2
UF_6 gazeux	24 heures	620° C	85 mm	gris vert	0,48	3

Diffraction X

La planche IV rend compte des résultats de radiocristallographie. Le produit préparé à 310°C (cliché 2) ne présente que des différences minimes, en diffraction X, avec AlF_3 pur (cliché 1) (41). Néanmoins, la modification est suffisante pour démontrer que la prise de poids, si faible soit-elle, ne peut être expliquée par une adsorption physique ou chimique, mais bien par un début de réaction chimique.

Le cliché du produit préparé à haute température (3) présente un aspect tout à fait différent de celui d'AlF_3 pur.

Comme dans le cas des fluorures de fer ou de bismuth, nous notons sa grande ressemblance avec le tétrafluorure d'uranium UF_4 ou le fluorure intermédiaire U_4F_{17} (tableau 14).

Mesures magnétiques

La valeur de susceptibilité magnétique du produit est mesurée par la méthode d'extrapolation pour $\frac{1}{H} = 0$ sur un échantillon de 495,4 mg maintenu à température ambiante (figure 16).

$$\chi = (6,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$$

Rappelons les valeurs obtenues pour UF_4 et U_4F_{17} :

$$\chi\ UF_4 = (11,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$$

$$\chi\ U_4F_{17} = (7,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$$

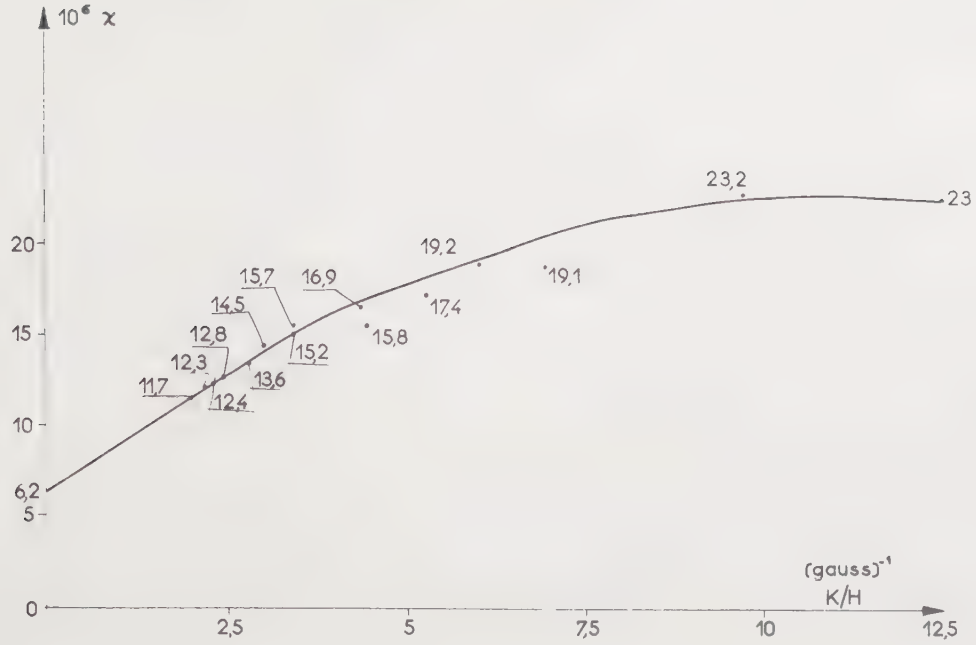


Fig. 16 - Susceptibilité magnétique de AlF_3, x UF_6.

Tableau 14

Composé		UF_4		Composé		UF_4		Composé		UF_4	
$d_{K\alpha}$ A°	I	$d_{K\alpha}$ A°	$\frac{I}{I_o}$	$d_{K\alpha}$ A°	I	$d_{K\alpha}$ A°	$\frac{I}{I_o}$	$d_{K\alpha}$ A°	I	$d_{K\alpha}$ A°	$\frac{I}{I_o}$
4,12	f	4,17	60	1,71	tf	1,72	10	1,04	tf		
3,88	tf	3,91	30			1,69	10	1,01	tf		
3,63	f	3,69	80	1,63	tf	1,64	30	0,913	tf		
						1,62	30				
3,45	m			1,58	tf	1,60	1	0,898	tf		
3,33	tf	3,34	5	1,55	tf	1,54	10	0,863	tf		
3,21	f	3,26	40			1,48	30	0,849	tf		
		2,75	2			1,45	10	0,842	tf		
		2,69	10	1,42	tf	1,44	10		tf		
		2,55	2	1,39	tf						
		2,29	2	1,34	tf			0,825	tf		
2,10	f	2,10	6	1,26	tf			0,804	tf		
2,06	f	2,07	10	1,20	tf						
		2,02	100								
		1,99	25	1,16	tf						
1,93	tf	1,95	5	1,13	tf						
1,86	tf	1,85	40	1,09	tf						
		1,83	5	1,08	tf						
		1,80	3	1,06	tf						
1,75	f	1,78	2								

Conclusion

Comme le fluorure d'aluminium ne semble réagir sur l'hexafluorure qu'à des températures où l'attaque du récipient en nickel est possible et la formation des fluorures intermédiaires d'uranium

probable, il n'est pas facile de conclure. Néanmoins plusieurs faits semblent prouver que le produit obtenu est distinct des fluorures intermédiaires d'uranium.

a) le dosage chimique qui montre la présence abondante d'aluminium dans le produit.

b) la valeur de la susceptibilité magnétique.

c) l'analogie avec les produits obtenus à partir des fluorures de fer ou de bismuth.

E - FLUORURE DE COBALT, CoF_3

Ce fluorure est utilisé comme agent de fluoration dans la préparation de l'hexafluorure d'uranium (23). Vers 250-275°C, il abandonne une partie du fluor qui oxyde UF_4 en UF_6. Nous pouvions donc penser que toute action de CoF_3 sur UF_6 serait négligeable à des températures inférieures à ces températures de réaction, car rien n'est signalé dans la littérature à ce sujet. Nous avons néanmoins effectué deux types d'essais :

1/ Réaction dans UF_6 liquide

Le trifluorure de cobalt est maintenu pendant quarante heures dans UF_6 liquide à 90°C. Après élimination d'hexafluorure d'uranium, nous recuisons la poudre restant dans le tube-laboratoire, pendant quatre heures à 300°C, dans le but de favoriser un mûrissement des cristaux du composé qui aurait pu se former dans ces conditions.

Le cobalt est dosé par précipitation par l'α-nitroso-β-naphtol (61).

Résultats des dosages

Exprimés en rapport U/Co, les prises de poids conduisent aux valeurs suivantes pour deux essais différents :

$$\begin{cases} 0,003 \\ 0,002 \end{cases}$$

Les diagrammes de rayons X de ces produits étant rigoureusement identiques à celui de CoF_3 (39), il semble logique de conclure que, dans ces conditions, CoF_3 n'a aucune action sur UF_6. La teneur non nulle des produits en uranium peut s'expliquer par une adsorption physique de UF_6 sur le fluorure de départ.

2/ Réaction avec UF_6 gazeux

CoF_3 est maintenu six jours en contact avec de l'hexafluorure gazeux à 450°C. Le produit obtenu est rose clair. Il reste dans le tube-laboratoire, un mélange des deux fluorures :

$$CoF_2 \text{ (rose) et } CoF_3$$

A 450°C CoF_3 doit subir la décomposition

$$2\ CoF_3 \longrightarrow 2\ CoF_2 + F_2$$

et la pression de fluor régnant au-dessus du produit doit être suffisante pour gêner la diffusion de l'hexafluorure d'uranium.

Conclusion

A basse température, CoF_3 ne réagit pas avec UF_6 liquide. A température élevée, nous observons une dissociation du fluorure de départ et non pas une attaque par l'hexafluorure d'uranium.

CHAPITRE V

ACTION DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM SUR QUELQUES FLUORURES DE MÉTAUX TÉTRAVALENTS

A - FLUORURE D'ETAIN, SnF_4

Le tétrafluorure d'étain utilisé est préparé par action directe du fluor sur l'étain en poudre à 150°C (28). Nous obtenons un produit blanc neigeux, très hygroscopique. Soumis à l'action de l'hexafluorure d'uranium, il donne naissance à un solide vert clair.

Les produits obtenus par réaction entre ces deux fluorures sont dissous par l'acide perchlorique concentré et chaud, ce qui conduit à une solution trouble blanche ; il suffit de traiter cette solution trouble par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et chaud pour la rendre limpide et voir passer sa couleur au vert clair.

L'étain est précipité de la solution par le cupferron (62). Après calcination, nous pesons l'oxyde SnO_2.

La teneur de la solution en uranium est déterminée en précipitant simultanément l'étain et l'uranium par l'ammoniaque, en calcinant et en pesant le mélange d'oxydes SnO_2 et U_3O_8 (53).

Résultats des dosages

Les résultats sont reportés sur le tableau 15.

Nous constatons que la réaction entre les deux fluorures ne s'effectue qu'à température relativement élevée puisqu'à 200°C le pourcentage d'uranium dans le produit est très faible et ne semble correspondre qu'à une adsorption de UF_6 sur SnF_4.

Le rapport U/Sn tend vers une limite quand nous effectuons un traitement suffisamment long à 475°C. Cette limite atteint la valeur de 0,47 atome d'uranium par atome d'étain. Nous pouvons donc admettre que la réaction semble terminée lorsque nous obtenons un produit vert clair pour lequel la valeur du rapport U/Sn s'élève à :

$$U/Sn = 0,47$$

Diffraction X

Les différents clichés obtenus sont reportés sur la planche V. Les produits préparés ne présentent aucune raie de diffraction autre que celles caractéristiques de SnF_4 pur (cliché 1) tant que la température de réaction ne dépasse pas 200°C.

A 350°C apparaissent de très faibles raies nouvelles aux petits angles (cliché 3) manifestant une réaction entre les deux fluorures. L'intensité de ces raies augmente lorsque la température et la teneur en uranium des produits croissent. Nous ne parvenons cependant pas à faire disparaître complètement les raies de diffraction du fluorure de départ. Le pourcentage d'uranium étant maximum, nous ne pouvons expliquer ce phénomène qu'en supposant que le produit préparé est instable et se décompose en SnF_4 et UF_6, dès qu'on le sort de l'enceinte réactionnelle pour réaliser les clichés de rayons X. L'hexafluorure d'uranium formé est trop mal cristallisé pour donner des raies de diffraction. Cette hypothèse est confirmée par le fait que le produit vert formé devient rapidement blanc sous atmosphère d'azote et ne donne plus que le spectre caractéristique de SnF_4 lorsqu'on l'abandonne un certain temps dans ces conditions.

Tableau 15

UF_6	Durée en jours	Température	Pression de UF_6	Couleur du produit	Rapport U/Sn	Cliché X
liquide	10	125° C	5 400 mm	blanc	0,05	
gazeux	10	200° C	80 mm	blanc jaunâtre	0,06	2
gazeux	7	350° C	80 mm	vert clair	0,11	3
gazeux	6	450° C	80 mm	vert clair	0,32	4
gazeux	13	475° C	80 mm	vert clair	0,46	
gazeux	25	475° C	80 mm	vert clair	0,47	5

Il faut donc admettre que le produit préparé a pour composition : 0,47 atome d'uranium par atome d'étain. Nous pouvons le caractériser par l'ensemble de distances réticulaires suivant :

Tableau 16

Composé		UF_4		Composé		UF_4	
$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ A°	$\frac{I}{I_o}$	$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ (A°)	$\frac{I}{I_o}$
4,94	f	4,17	60	1,86	f	1,85	40
		3,91	30			1,83	5
3,69	m	3,69	80			1,80	3
		3,53	10			1,78	2
3,36	tf	3,34	5	1,71	tf	1,72	10
3,21	f	3,26	40			1,69	10
2,70	tf	2,75	2			1,64	30
		2,69	10			1,62	30
2,50	tf	2,55	2			1,60	1
		2,29	2	1,54	tf	1,54	10
		2,10	6			1,48	30
2,08	mf	2,07	10			1,45	10
2,05	tf	2,02	100			1,44	10
		1,99	25	1,39	tf		
1,90	f	1,95	5	1,36	tf		
				1,30	tf		

Notons la grande analogie que présente ce spectre avec ceux des fluorures d'uranium tels que UF_4 et U_4F_{17}.

B - FLUORURE DE THORIUM Th F_4

Par action de l'hexafluorure d'uranium sur du fluorure de thorium blanc, nous obtenons des produits jaune clair renfermant des quantités importantes d'uranium.

La mise en solution des composés obtenus est effectuée par chauffage prolongé dans l'acide perchlorique concentré. Les solutions sont vert très clair.

Le thorium est précipité par le cupferron (63). La calcination du précipité conduit à l'oxyde $Th O_2$ que l'on pèse.

L'uranium est dosé en le précipitant simultanément avec le thorium par l'ammoniaque, en calcinant et en pesant le mélange des deux oxydes ThO_2 et U_3O_8 (53).

. Résultats des dosages

Tableau 17

UF_6	Durée en jours	Température	Pression	Couleur du produit	Rapport U/Th	Cliché X
liquide	6	125° C	5 400 mm	jaune très clair	0,04	2
gazeux	3	200° C	85 mm	jaune clair	0,16	
gazeux	9	200° C	85 mm	jaune clair	0,21	3
gazeux	4	350° C	85 mm	jaune clair	0,32	4
gazeux	7	450° C	85 mm	jaune clair	0,41	5

Nous constatons sur ce tableau que les produits ont fortement réagi à des températures moyennes, puisqu'à 200°C la teneur en uranium est relativement importante. Cette teneur est très faible dans le cas de la réaction dans l'hexafluorure liquide.

A pression constante, le pourcentage d'uranium dans les produits augmente avec la température et tend vers un maximum correspondant à la valeur suivante du rapport U/Th :

$$U/Th = 0,41$$

Diffraction X

Les clichés relatifs aux différents composés sont reportés sur la planche VI. A 125°C, en phase liquide, nous ne notons pratiquement aucune modification du diagramme de ThF_4 pur (cliché 1). Ceci permet de conclure à une adsorption physique de l'hexafluorure d'uranium sur ThF_4.

Les clichés 4 et 5 correspondant aux produits préparés à 200°C et 350°C sont caractérisés par des raies très mal individualisées, groupées sous forme de bandes très floues et difficilement exploitables. Ceci indique une très mauvaise cristallisation du solide et une désorganisation du réseau du fluorure de thorium sous l'action de l'hexafluorure d'uranium.

Le composé obtenu à 450°C présente un cliché (5) voisin de celui de ThF_4, mais néanmoins nettement différent. Cette différence est particulièrement sensible lorsque nous comparons, sur les deux clichés, les deux groupes de raies aux petits angles.

Le déplacement des raies par rapport au diagramme de UF_4 ressort nettement soit d'une comparaison visuelle des films, soit de la comparaison des tableaux de mesures.

Tableau 18

Composé		UF_4		Composé		UF_4	
$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ (A°)	$\frac{I}{I_o}$	$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ (A°)	$\frac{I}{I_o}$
4,26	F	4,17	60			1,80	3
3,78	tFL	3,91	30			1,78	2
3,59	tf	3,69	80			1,72	10
3,46	tf	3,53	10	1,68	tf	1,69	10
3,34	f	3,34	5			1,64	30
3,18	tf	3,26	40			1,62	30
3,04	tf			1,59	tf	1,60	1
2,87	tf			1,57	tf		
2,72	f	2,75	2	1,52	tf	1,54	10
						1,48	30
		2,69	10	1,45	f	1,45	10
		2,55	2	1,40	tf	1,44	10
		2,29	2	1,37	tf		
2,09	FtL	2,10	6	1,35	tf		
		2,07	10	1,29	tf		
2,02	m	2,02	100	1,23	tf		
1,97	m	1,99	25	1,17	tf		
1,96	m	1,95	5	1,15	tf		
1,92	ftL			1,12	tf		
1,87	tf	1,85	40	1,10	tf		
1,82	tf	1,83	5	1,08	tf		
				1,06	tf		
				1,04	tf		
				0,880	tf		

La modification du diagramme de ThF_4 nous permet donc d'affirmer que le composé formé est caractérisé par un spectre voisin de celui du fluorure de thorium, mais très voisin aussi de celui de UF_4 (et des fluorures intermédiaires comme U_4F_{17}). D'ailleurs UF_4 et ThF_4 sont isomorphes. Les distances réticulaires calculées à partir de ce diagramme sont reportées sur le tableau 18.

Mesures magnétiques

Les valeurs des susceptibilités magnétiques conduisent aux résultats suivants :

$$Th\ F_4 \text{ pur} \quad \chi \sim 0,2 \cdot 10^{-6}$$

$$Th\ F_4, x\ UF_6 \quad \chi = (1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$$

Pour ThF_4, la faible valeur de χ est très imprécise. On peut admettre qu'elle est pratiquement nulle. La mesure a été effectuée à température ambiante sur un échantillon pesant 470 mg. Pour l'expression du résultat, nous prenons la moyenne entre plusieurs valeurs car la susceptibilité de ThF_4 ne varie pas avec la force du champ magnétique.

Nous utilisons la même méthode pour le composé ThF_4, x UF_6 et nous prenons la moyenne des valeurs suivantes :

$\frac{K}{H}$	3,7	2,85	2,77	2	1,75	1,61	1,44	2,17	1,98	1,81	2,17	2,08
$10^6\chi$	0,82	0,77	0,85	0,78	1,39	1,18	1,39	0,72	1,25	1,13	1,12	1,13

Nous notons une très nette augmentation de la susceptibilité magnétique du fluorure de départ.

C - FLUORURE DE PLOMB, PbF_4

Le tétrafluorure de plomb utilisé a été préparé par fluoration du difluorure PbF_2, à 300-350°C soit par action du fluor pur, soit par action du trifluorure de chlore CLF_3. L'hexafluorure d'uranium réagit sur PbF_4 pour donner naissance à des produits jaune clair.

Pour dissoudre les produits formés, il est nécessaire de commencer par les réduire au moyen de l'acide oxalique. Ainsi traités, les composés se dissolvent facilement dans l'acide nitrique concentré et chaud (27).

Le plomb est précipité par le bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ à pH < 4,5. Nous pesons le chromate de plomb séché à 110°C (64).

L'uranium est précipité par l'ammoniaque et nous pesons l'oxyde U_3O_8 après séchage et calcination.

Résultats des dosages

Tableau 19

UF_6	Durée en jours	Température	Pression de UF_6	Couleur du produit	Rapport U/Pb	Cliché X
gazeux	8	200° C	85 mm	blanc	0,06	2
gazeux	5	320° C	85 mm	jaune très clair	0,13	3
gazeux	6	350° C	85 mm	jaune très clair	0,17	
gazeux	4	450° C	85 mm	jaune très clair	0,43	4

La réaction ne semble pas commencée à 200°C car la teneur en uranium du produit est très faible.

Nous remarquons l'influence prépondérante de la température qui fait croître la proportion d'uranium jusqu'à ce que le rapport en atomes U/Pb atteigne la valeur maximum :

$$U/Pb = 0,43$$

Diffraction X

Les clichés sont reportés sur la planche VII.

Le diagramme du produit préparé à 200°C (cliché 2) est identique à celui du fluorure de plomb de départ (cliché 1). Ceci est en accord avec le résultat précédent du dosage chimique.

A 350°C nous voyons apparaître un nombre important de raies nouvelles (cliché 3). L'intensité de ces raies augmente avec la teneur en uranium du produit, aux dépens de celle des raies de PbF_4. Sur le cliché correspondant au composé préparé à 450°C, le spectre du tétrafluorure de plomb a complètement disparu. Le diagramme obtenu à cette température semble donc bien être caractéristique du produit formé. Nous reportons sur le tableau 20 les mesures des positions des raies de ce diagramme.

Tableau 20

Composé		UF_4		Composé		UF_4	
$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ (A°)	$\frac{I}{I_o}$	$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ (A°)	$\frac{I}{I_o}$
		4,17	60	1,65	mf	1,69	10
		3,91	30	1,63	mf	1,64	30
3,66	F	3,69	80				
3,57	t f	3,53	10			1,62	30
3,41	F					1,60	1
3,32	t f	3,34	5			1,54	10
3,23	t f	3,26	40			1,48	30
2,95	t f	2,75	2	1,46	f	1,45	10
2,59	f	2,69	10	1,43	f	1,44	10
2,53	t f	2,55	2	1,38	f		
2,33	t f			1,34	f		
2,27	t f	2,29	2	1,30	t f		
2,13	t f			1,28	f		
2,09	t f	2,10	6	1,22	t f		
2,07	F	2,07	10	1,17	t f		
2,02	t f	2,02	100	1,05	t f		
		1,99	25	1,04	t f		
1,94	mf	1,95	5	1,03	t f		
				1,02	t f		
1,90	t f			0,973	t f		
				0,949	t f		
1,84	f	1,85	40	0,935	t f		
		1,83	5	0,862	t f		
		1,80	3	0,851	t f		
1,79	t f	1,78	2	0,835	t f		
1,71	mf	1,72	10	0,827	t f		
				0,817	t f		
				0,805	t f		
				0,779	t f		

Comme dans les cas précédents, nous notons une très grande analogie de ce cliché avec ceux de UF_4 et U_4F_{17}.

Mesures magnétiques

La susceptibilité ne variant pas avec la force du champ magnétique, nous prenons pour χ la moyenne des valeurs suivantes :

$Pb\ F_4$

K/H gauss^{-1}	2,85	2,22	2	1,75	1,61	1,51	2,77	2,45	2,17	1,98	1,81
$10^6\ \chi$	-0,4	-0,6	-0,6	-0,9	-0,9	-1	-0,4	-0,4	-0,3	-0,2	-0,2

$Pb\ F_4,\ x\,UF_6$

K/H gauss^{-1}	3,7	2,85	2,77	2,22	2	1,75	1,51	1,44	2,17	1,98	1,81
$10^6\chi$	3,7	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7	4,6	4,8	4,5	4,7	4,8

Nous avons donc :

$$PbF_4 \text{ pur } \chi \sim -0,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$$

$$PbF_4, \text{ x } UF_6 \ \chi = (4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$$

D - FLUORURE DE TITANE, TiF_4

L'hexafluorure d'uranium réagit à température très modérée sur le tétrafluorure de titane en donnant des produits jaune clair qui se dissolvent facilement dans l'acide sulfurique concentré et froid.

Les solutions obtenues par dilution sont vert clair.

Le titane est dosé par précipitation de la solution acide par le cupferron (66). Après séchage et calcination, nous pesons l'oxyde TiO_2.

La teneur en uranium est déterminée par gravimétrie : précipitation simultanée du titane et de l'uranium et pesée ultérieure du mélange d'oxydes TiO_2 et U_3O_8.

Résultats des dosages

Les résultats sont reportés sur le tableau 21.

Tableau 21

UF_6	Durée en jours	Température	Pression de UF_6	Couleur du produit	Rapport U/Ti	Clichés X
gazeux	10	180° C	85 mm	jaune très clair	0,06	2
gazeux	2	150° C	85 mm	jaune clair	0,16	3
liquide	6	125° C	5400 mm	jaune clair	0,32	4
liquide	12	125° C	5400 mm	jaune clair	0,35	5

Les produits de réaction entre les deux fluorures sont volatils et se condensent sous forme de poudre jaune vif sur les parties froides des enceintes réactionnelles. Ceci nous a conduit à effectuer les réactions préférentiellement dans l'hexafluorure d'uranium liquide.

Nous constatons, en outre, qu'un chauffage à température trop élevée dans UF_6 gazeux, conduit à des teneurs en uranium des produits, plus faibles que pour des essais à température plus modérée. Nous pouvons donc supposer que le produit de réaction entre UF_6 et TiF_4 est très peu stable et se décompose en ses constituants au cours d'un chauffage trop poussé. Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'en chauffant le produit de réaction entre UF_6 liquide et TiF_4, nous obtenions un composé renfermant très peu d'uranium. Ce résultat est vérifiable sur le cliché 2 de la plance VIII.

Dans l'hexafluorure d'uranium liquide, la réaction semble conduire à un composé jaune pour lequel le rapport U/Ti exprimé en atomes atteint la valeur suivante :

$$\frac{U}{Ti} = 0,35$$

Il est possible que ce produit renferme des quantités non négligeables de UF_6 adsorbé, étant donné qu'il est difficile de le chauffer suffisamment pour éliminer complètement l'excès d'hexafluorure.

Diffraction X

Les clichés des produits obtenus sont reportés sur la planche VIII.

Il semble bien qu'il y ait réaction dans UF_6 gazeux (cliché 3) puisque le cliché de TiF_4 est notablement modifié. Mais le produit formé étant dissociable à chaud, il est très illusoire d'attribuer une composition au produit de la réaction.

Nous remarquons la ressemblance des diagrammes des produits préparés dans UF_6 liquide (clichés 4 et 5) avec ceux de UF_4 et U_4F_{17}. Quelques-unes des raies de ces diagrammes semblent indiquer la présence d'oxyfluorure de titane dans le produit ; ceci n'est pas impossible car le fluorure de départ en contient de faibles quantités. La présence de cet oxyfluorure justifie par ailleurs une teneur en uranium relativement faible par rapport aux fluorures précédents.

Les distances réticulaires correspondant aux raies caractéristiques des produits obtenus sont reportées sur le tableau 22.

Tableau 22

Composé		UF_4		Composé		UF_4	
$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ (A°)	$\frac{I}{I_o}$	$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ (A°)	$\frac{I}{I_o}$
8,78	f			1,99	tf	1,99	25
7,36	f			1,94	tf	1,95	5
5,98	tf			1,92	m		
5,13	mDL			1,86	tf	1,85	40
4,39	tf			1,83	tf	1,83	5
4,22	tf					1,80	3
4,04	F	4,17	60				
3,94	f	3,91	30	1,74	f	1,78	2
3,84	f			1,72	tf	1,72	10
3,78	f					1,69	10
3,63	F	3,69	80			1,64	30
		3,53	10			1,62	30
		3,34	5	1,59	tf	1,60	1
3,20	tf	3,26	40			1,48	30
3,05	tf						
2,99	tf	2,75	2			1,45	10
2,65	halo/tf	2,69	10			1,44	10
		2,55	2	1,35	tf		
		2,29	2	1,29	tf		
2,10	f	2,10	6				
		2,07	10				
2,03	f	2,02	100				

Mesures magnétiques

La susceptibilité magnétique du composé obtenu par action de UF_6 sur TiF_4 est mesurée sur un échantillon de 17 mg à température ordinaire. Nous prenons la moyenne entre les valeurs suivantes :

K/H gauss^{-1}	2,85	2,27	2	1,75	1,61	1,51	1,44
$10^6\chi$	7,6	6,8	6,6	7,0	7,3	8,2	8,8

Nous obtenons donc :

TiF_4 de départ $\chi = (1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$

TiF_4 , x UF_6 $\chi = (7,5 \pm 0,4)\ 10^{-6}$

CHAPITRE VI

ACTION DE UF_6 SUR QUELQUES CHLORURES MÉTALLIQUES

A - CHLORURE DE NICKEL, $NiCl_2$

Le chlorure de nickel soumis à l'action de l'hexafluorure d'uranium doit être parfaitement déshydraté. Des traces d'eau conduisent à la formation d'oxyfluorure d'uranium, suivant la réaction :

$$NiCl_2, \; x\,H_2O + \frac{x}{2}\,UF_6 \longrightarrow NiCl_2 + \frac{x}{2}\,U\,O_2F_2 + 2\,x\,HF$$

C'est cette réaction qui explique les prises de poids observées en balance de Mac Bain lorsque le chlorure n'est pas très sec et qu'il est placé en atmosphère de UF_6.

La déshydratation du chlorure est effectuée sous courant d'acide chlorhydrique gazeux à 200°C (66) pendant une dizaine d'heures. A l'issue de ce traitement on constate, par diffraction X et par dosage, que le chlorure ne contient plus que des quantités négligeables d'eau. Le produit ainsi préparé est soumis à l'action de UF_6.

$NiCl_2$ est réparti dans les différentes ampoules de l'appareil schématisé sur la figure 17 L'acide chlorhydrique circule dans le sens BA. Une fois la déshydratation terminée, l'acide chlorhydrique est remplacé par de l'azote. On scelle les extrémités A et B et on évacue ensuite par pompage. Après introduction de l'hexafluorure on scelle en D et on porte les ampoules au four électrique à 200°C pendant 72 heures.

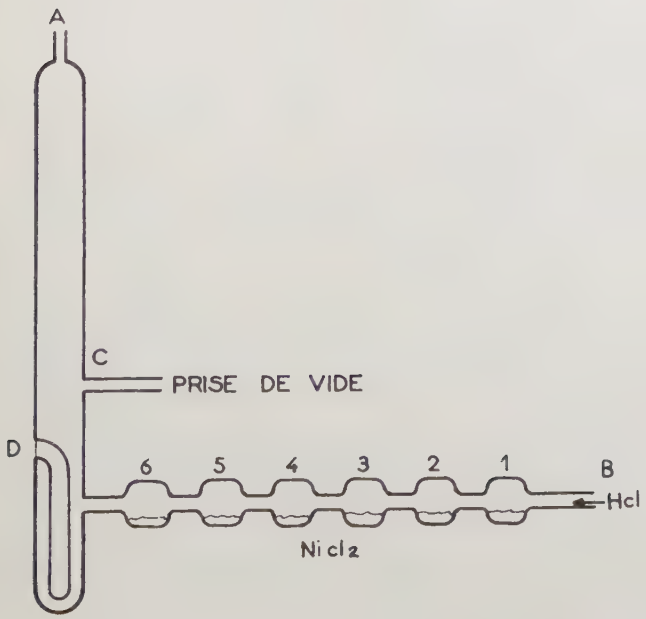


Fig. 17 - Enceintes réactionnelles pour chlorures.

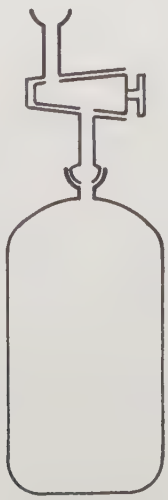


Fig. 18 - Enceintes réactionnelles pour chlorures.

Au bout de ces trois jours, nous avons recherché dans les différentes ampoules les éléments chimiques en présence et identifié par diffraction X les phases obtenues. Ces résultats sont reportés sur le tableau 23.

Ils nous permettent d'affirmer que le contenu des quatre premières ampoules n'a pas été altéré par l'hexafluorure d'uranium, alors que le chlorure de nickel des ampoules 5 et 6 a été transformé en fluorure suivant la réaction :

$$UF_6 + NiCl_2 \longrightarrow UF_4 + NiF_2 + \overrightarrow{Cl_2}$$

Le chlore formé gêne la diffusion de UF_6 vers les quatre premières ampoules. Ainsi s'explique la présence de chlorure non transformé.

B - CHLORURE D'ALUMINIUM $AlCl_3$ -(67)

$AlCl_3$ est soumis à l'action de UF_6 à différentes températures :

1/ Maintenu huit jours en présence de UF_6 liquide à 110°C, le chlorure d'aluminium conduit à un produit de réaction pour lequel la diffraction X manifeste la présence de tétrafluorure d'uranium. Nous constatons, en outre, un départ de chlore qui se condense dans un piège refroidi à l'azote liquide en formant un anneau vert.

Tableau 23

Numéro des ampoules	Couleur du produit	Solubilité dans l'eau	Couleur de la solution	Résidu insoluble	Recherches des éléments	Diffraction X
1	orangé	soluble	verte	néant	Ni-Cl	$NiCl_2$
2	orangé	soluble	verte	néant	Ni-Cl	$NiCl_2$
3	orangé	soluble	verte	néant	Ni-Cl	$NiCl_2$
4	orangé	soluble	verte	néant	Ni-Cl F-U^{6+}	$NiCl_2$
5	vert	partiellement soluble	verte	vert, soluble dans H_2SO_4 concentré et chaud	Ni-Cl F-U^{6+} U^{4+}	NiF_2 et UF_4
6	gris vert	partiellement soluble	verte	vert, soluble dans H_2SO_4 concentré et chaud	Ni-Cl F U^{6+} U^{4+}	NiF_2 et UF_4

2/ La réaction entre $AlCl_3$ et UF_6 a été aussi conduite en maintenant $AlCl_3$ pendant dix huit jours dans la vapeur d'hexafluorure d'uranium. La température de $AlCl_3$ est maintenue à 155°C. Le produit obtenu est gris noir. Dans ce dernier, nous constatons aux rayons X, la présence abondante de U_2F_9 (68).

La réaction principale entre UF_6 et $AlCl_3$ peut donc être envisagée comme suit :

$$AlCl_3 + \frac{3}{2}\ UF_6 \longrightarrow AlF_3 + \frac{3}{2}\ UF_4 + \frac{3}{2}\ Cl_2$$

$$3\ UF_4 + UF_6 \longrightarrow 2\ U_2F_9$$

Il faut noter qu'on ne retrouve pas les raies caractéristiques du fluorure d'aluminium sur les diagrammes. Cette absence peut s'expliquer de deux manières :

a) dans la prise d'essai ne figurent pas tous les constituants de l'échantillon assez inhomogène.

b) la réaction forme une phase amorphe AlF_3, indécelable sur les clichés en raison du fond continu dû à la fluorescence importante de l'uranium.

C - CHLORURE D'ETAIN TETRAVALENT, $SnCl_4$

A température ambiante, le chlorure stannique est un liquide incolore. Ce liquide est placé dans le récipient réactionnel (figure 18) que nous refroidissons à l'azote liquide afin de maintenir le chlorure condensé pendant que l'ampoule est vidée. UF_6 est sublimé sous vide et condensé sur le chlorure.

Dès que $SnCl_4$ se liquéfie en revenant à température ambiante, nous observons l'apparition d'une coloration rouge intense dans la phase liquide. Quelle que soit la quantité d'hexafluorure d'uranium que nous mettons en réaction avec $SnCl_4$, la phase obtenue est toujours liquide.

Cette dernière est distillée sous vide et le résidu solide est bleu-vert. On l'étudie par diffraction X. Pour le doser chimiquement, nous le mettons en solution dans l'eau additionnée d'acide sulfurique concentré. L'étain est précipité sous forme d'oxyde SnO_2 par le cupferron ; nous précipitons ensuite le mélange d'oxydes U_3O_8 et SnO_2 afin de déterminer la teneur en uranium ; le chlore est dosé par précipitation de AgCl et le fluor par la méthode au fluorure de thorium ThF_4.

Les résultats de dosages sont reportés sur le tableau 24.

Tableau 24

	Durée de la réaction	Température de réaction	Couleur du produit	Dosage de l'étain		Dosage de l'uranium		Dosage du fluor		Dosage du chlore		Formule globale
Ex. I	18 h	18° C	bleu-vert	35,5%	35,5%	28,3%	28,3%	25,4%	25,7%	10,3%	10,5%	$Sn_{2,78}UF_{11,31}Cl_{2,49}$
Ex. II				35,5%		28,4%		25,9%		10,8%		
Ex. III	3 h	20° C	brun rouge	32,4%	32,4%	27,6%	27,7%	30,3%	30,0%	9,7%	9,7%	$Sn_{2,35}UF_{13,98}Cl_{2,35}$
Ex. IV				32,4%		27,8%		29,6%		9,8%		

Nous constatons que les différents produits préparés présentent une composition très voisine. Il est à remarquer aussi que la réaction de transformation de $SnCl_4$ en fluorure n'est pas complète car il reste du chlore dans les composés.

Etudiés par diffraction X, les produits obtenus ne montrent aucune raie de diffraction caractéristique de solides cristallisés. Ces composés semblent donc amorphes. Il est possible que la présence des atomes de chlore empêche la cristallisation.

Nous avons pensé favoriser la cristallisation d'un composé défini en soumettant le produit à un traitement au fluor dans le but d'éliminer complètement le chlore. Ce traitement est effectué pendant 72 heures à 120°C sous une pression de fluor de 500 millimètres de mercure. Le fluor est chassé par de l'argon et nous constatons un dégagement abondant de fumées blanches provenant de l'hydrolyse à l'air de l'hexafluorure d'uranium. On réalise le vide avant d'effectuer un prélèvement. Le diagramme de rayons X du produit résultant est celui du tétrafluorure d'étain, SnF_4, seul.

Nous pouvons supposer que l'action de UF_6 sur le tétrafluorure d'étain donne deux réactions concurrentes :

- l'une consiste en une transformation du chlorure d'étain en fluorure avec formation de UF_4 et dégagement de chlore :

$$SnCl_4 + 2\ UF_6 \longrightarrow SnF_4 + 2\ U\ F_4 + 2\ \overrightarrow{Cl_2}$$

- l'autre, en la formation d'un ou plusieurs composés d'addition entre les deux halogénures $SnCl_4$ et UF_6.

D - TETRACHLORURE DE TITANE, $TiCl_4$

En introduisant un excès de tétrachlorure de titane dans une ampoule contenant un excès d'hexafluorure d'uranium, on observe, à froid, le développement d'une coloration rouge intense dans la phase liquide (cette réaction se produit également entre phases solides, même à température de l'air liquide).

La phase liquide est séparée et distillée sous vide. Le résidu solide rouge est hydrolysé en milieu suffisamment acide pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de titane. Les solutions obtenues sont vertes.

Le fluor est dosé volumétriquement par les sels de thorium (48), (49), le chlore, par le nitrate d'argent (47). L'uranium et le titane sont dosés par la méthode polarographique suivante :

En milieu modérément acide, le titane présente une vague vers - 0,96 V ($Ti^{4+} \longrightarrow Ti^{3+}$), l'uranium présente deux vagues, l'une vers - 0,98 V ($U^{6+} \longrightarrow U^{5+}$) et l'autre vers - 0,18 V ($U^{5+} \longrightarrow U^{4+}$). Le faible intervalle de tension ne permet pas de réaliser le dosage dans de bonnes conditions. Nous avons donc complexé les deux ions au moyen de l'oxalate de potassium, artifice proposé par Vandenbosch (21) pour le dosage du titane. L'électrolyte support a pour composition :

H_2SO_4, M/2 ; $K_2C_2O_4$, 0,1 M : gélatine 0,005 % et $(NH_4)_2SO_4$, 20g/l

La solution provenant de l'hydrolyse du composé donne les résultats suivants :

U : 727 mg/l
Ti : 260 mg/l
F : 341 mg/l
Cl : 838 mg/l

approximativement compatibles avec la formule :

$$UF_6 - 2\ Ti\ Cl_4$$

Par rapport à cette formule brute, l'analyse chimique montre un déficit de 5 % en chlore et de 12 % en titane. Ces deux écarts peuvent s'expliquer par le dégagement d'acide chlorhydrique qui se produit au moment de l'hydrolyse et par un léger trouble colloïdal d'hydroxyde de titane dans la solution à doser.

Il n'est pas exclu, en outre, que le produit présente une formule non stoechiométrique.

Diffraction X

Les diagrammes de poudre effectués sur le produit obtenu montrent une série de raies non identifiables avec celles de TiF_4 ou celles des fluorures d'uranium. Ces raies semblent donc caractériser le produit formé ; les distances réticulaires correspondantes sont reportées sur le tableau 25.

Tableau 25

$d_{K\alpha}$(A°)	I	$d_{K\alpha}$(A°)	I	$d_{K\alpha}$(A°)	I
10,32	fD	2,05	F	1,37	f
6,38	fD	2,02	tf	1,35	tf
5,47	tF	1,98	tf	1,32	fD
5,25	tF	1,96	tf	1,26	fD
4,92	f	1,92	f	1,19	f
4,18	tf	1,87	f	1,17	tf
3,87	m	1,82	m	1,16	f
3,66	m	1,75	f	1,14	tf
3,43	fD	1,71	tf	1,13	tf
3,12	F	1,69	tf	1,10	tfD
2,92	tf	1,64	f	1,07	tfD
2,86	f	1,61	f	1,05	tfD
2,72	m	1,58	tfD	1,04	fD
2,60	f	1,52	m	1,02	tfD
2,42	f	1,50	tf	1,01	tfD
2,38	tf	1,44	tf	0,996	tfD

(suite tableau 25)

$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ (A°)	I	$d_{K\alpha}$ (A°)	I
2,32	f	1,43	tf	0,983	f
2,23	tf	1,41	tf	0,915	fD
2,15	tf	1,39	tf	0,902	fD
2,12	tf			0,836	mD

Conclusion

En présence d'un chlorure métallique, l'hexafluorure d'uranium se comporte comme un agent fluorant et conduit à la formation du fluorure correspondant, conformément à la réaction :

UF_6 + chlorure métallique $\longrightarrow$ UF_4 + fluorure métallique + $\overrightarrow{Cl_2}$, réaction tout à fait semblable à celle de la fluoration de l'acide chlorhydrique par l'hexafluorure d'uranium (69).

$$UF_6 + 2\ HCl \longrightarrow UF_4 + 2\ HF + \overrightarrow{Cl_2}$$

Ceci est illustré par les exemples des chlorures solides, $NiCl_2$ et $AlCl_3$.

En ce qui concerne $SnCl_4$, les produits formés militent en faveur d'une réaction compétitive d'addition entre les deux halogénures.

Dans le cas de $TiCl_4$, seule la réaction d'addition subsiste, à l'exclusion de la transformation du chlorure en fluorure

$$\text{Chlorure} + n\ UF_6 \longrightarrow \text{chlorure},\ n\ UF_6$$

CONCLUSION

Le but principal de notre travail était de montrer la possibilité de réaction entre l'hexafluorure d'uranium et quelques halogénures métalliques, principalement des fluorures. Nous nous sommes efforcés de déterminer dans quelles conditions ces réactions étaient complètes, sans approfondir l'étude cinétique des réactions elles-mêmes, et d'analyser par voie chimique et au moyen de la diffraction des rayons X, les produits obtenus.

1/ Les fluorures de métaux divalents sont inertes à l'action de UF_6. Si le métal du fluorure est susceptible d'exister à une valence plus élevée, l'hexafluorure agit comme agent fluorant et nous obtenons le fluorure métallique correspondant à cette valence.

$$MeF_2 + \frac{x}{2} UF_6 \longrightarrow MeF_{2+x} + \frac{x}{2} UF_4 \quad \text{avec} \quad x = 1, 2 \text{ ou } 3$$

2/ En ce qui concerne les fluorures des métaux tri et tétravalents, l'action de l'hexafluorure d'uranium semble donner naissance à des composés bien définis par leurs diagrammes de diffraction X et approximativement représentés par les formules suivantes déduites de l'analyse chimique :

$$\begin{bmatrix} BiF_3 - 0,79\ UF_6 \\ FeF_3 - 0,56\ UF_6 \\ AlF_3 - 0,48\ UF_6 \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} SnF_4 - 0,47\ UF_6 \\ PbF_4 - 0,43\ UF_6 \\ ThF_4 - 0,41\ UF_6 \\ TiF_4 - 0,35\ UF_6 \end{bmatrix}$$

Un caractère essentiel commun à tous ces produits est la très grande analogie que présentent leurs diagrammes de rayons X avec ceux des fluorures d'uranium UF_4 et U_4F_{17} (planches IX et X).

Le tétrafluorure d'uranium cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial C_{2h}^6 - C2/c, la maille C de tétrafluorure renfermant douze molécules UF_4. Dans cette structure, chaque atome de fluor est relié à deux atomes d'uranium et tous les atomes d'uranium sont entourés de huit atomes de fluor. Nous représentons cette structure dans le groupe d'espace I2/c (70) ; elle présente douze trous dans les positions spéciales a, b, c. Ces trous ne sont, en général, pas assez grands pour loger des atomes de fluor, mais peuvent le devenir par distorsion du réseau. C'est ce qui se passe lorsqu'on oxyde par UF_6 du tétrafluorure en U_4F_{17} : la maille de UF_4 se déforme et par addition de trois atomes de fluor à cette maille déformée (un en position (a) ou (c) et deux en position (b)), on passe de UF_4 à U_4F_{17} ; la nouvelle maille comporte donc trois molécules U_4F_{17} et offre le même nombre d'atomes d'uranium entourés de huit atomes de fluor que d'atomes entourés de neuf voisins fluor. Chaque atome de fluor est lié à deux atomes d'uranium et il reste 9 trous libres dans la maille (70). La moitié des atomes d'uranium de U_4F_{17} doit avoir la valence 4 ; les autres résonent entre les états de valence 4 et 5, ce qui, par ailleurs, explique la couleur noire de U_4F_{17} (observée aussi pour U_2F_9, qui est dans le même état de résonance que U_4F_{17}).

Le point de départ de notre hypothèse est la grande ressemblance des diagrammes de rayons X des produits préparés avec ceux de UF_4 et U_4F_{17}. Seul U_4F_{17} présente dans sa structure des ions métalliques de "valences" différentes. Il est donc logique d'admettre que les structures obtenues doivent être analogues à celle de U_4F_{17} et ressembler ainsi à "UF_4 déformé".

Ecrivons de la façon suivante les formules des composés obtenus :

$$MeF_3 - xUF_6$$
$$MeF_4 - yUF_6$$

et soit n le nombre de "molécules" de ces composés par maille. En supposant qu'il y ait 51 atomes de fluor par maille, comme pour U_4F_{17}, nous pouvons écrire :

et
$$3\,n + 6\,n\,x = 51 \text{ dans le cas des métaux trivalents}$$
$$4\,n + 6\,n\,y = 51 \text{ dans le cas des métaux tétravalents}$$

Calculons les différentes valeurs de x et de y lorsque n prend toutes les valeurs entières croissantes possibles. Nous obtenons ainsi le tableau 26.

Nous constatons que les seules valeurs admissibles de x et de y, eu égard aux résultats expérimentaux, sont celles qui correspondent à :

n = 8

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
x	8	3,75	2,32	1,62	1,20	0,91	0,714	0,562	0,444	0,350	0,273	0,208	0,154

Tableau 26

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
y	7,83	3,58	2,16	1,46	1,03	0,75	0,547	0,396	0,278	0,183	0,106	0,042

Nous avons donc les formules théoriques :

$$MeF_3 - 0,562\ UF_6$$
$$MeF_4 - 0,396\ UF_6$$

et les mailles des produits ainsi représentés renferment 8 "molécules".

Il semble donc logique de supposer que la structure des composés obtenus par réaction de UF_6 sur les fluorures de métaux tri et tétravalents se caractérise essentiellement par un empilement d'atomes de fluor identique à celui que l'on trouve dans les structures du type U_4F_{17} (2) ; les atomes métalliques beaucoup plus petits se répartissent dans les lacunes.

Nous avons essayé, par analogie avec la structure connue de UF_4, d'indexer les diagrammes de rayons X des composés obtenus. Cependant, malgré les très grandes analogies, l'indexation dans le système monoclinique reste un problème délicat, et les solutions trouvées aléatoires.

3/ Vis à vis des chlorures métalliques, l'hexafluorure d'uranium se comporte en tant qu'agent fluorant. Il est réduit en tétrafluorure UF_4 :

$$MeCl_n + \frac{n}{2}\ UF_6 \longrightarrow MeF_n + \frac{n}{2}\ UF_4 + \frac{n}{2}\ \overrightarrow{Cl_2}$$

Dans certains cas cependant, par exemple avec les chlorures liquides des métaux de valence élevée cette réaction disparaît au profit de la formation d'un composé d'addition :

$$MeCl_n + z\ UF_6 \longrightarrow MeCl_n - z\ UF_6$$

BIBLIOGRAPHIE

1 - KATZ J.J. et RABINOWITCH E., 'The Chemistry of Uranium', Mc Graw Hill Book Co, Inc., New York (1951).

2 - NGUYEN NGHI Thèse, Lyon (1961).

3 - MARTIN H., ALBERS A. et DUST H.P., Z. Anorg. u. allgem. Chem. 265, 128-138 (1951).

4 - HURD AECD 4236 (1950).

5 - CATHERS, BENNETT et JOLLEY, Ind. and Eng. Chem. USA 50, 1709 (1958).

6 - AUBERT J. et NEVEU C., Note technique ESU, n° 482, CEN Saclay (1961).

7 - AUBERT J. et BOUGON R., Rapport technique ESU, 508, CEN Saclay (1961).

8 - NIKOLAEV N.S. et SUKHOVERKHOW W., Dokl. Akad. Nauk SSSR 136, 621-623 (1961).

9 - GROSSE A.V., Report A. 83, june 25, p. 11 (1941).

10 - RUFF O. et HEINZELMANN A., Z. Anorg. u. allgem. Chem. 72, 63 (1911).

11 - KATZ J.J. et RABINOWITCH E., 'The Chemistry of uranium', Mc Graw Hill Book Co Inc. New York, Pa. 398 (1951).

12 - BRICKWEDDE F.G., HOGE H.J. et SCOTT R.B., J. Chem. Phys. 16, 429 (1948).

13 - WEINSTOCK B. et CRIST R.H., J. Chem. Phys. 16-436 (1948).

14 - AMPHLETT C.B., MULLINGER L.W. et THOMAS L.F., Trans. Faraday Soc. 44, 927 (1948).

15 - DEWITT R., 'Uranium Hexafluoride : a survey of physico-chemical properties ; Goodyear Atomic Co, Portsmouth Ohio (1960).

16 - a) HOARD J.L. et STROUPE J.D., 'The Structure of crystalline UF_6 'Cornell University Mar. 1 (1944).

b) HOARD J.L. et STROUPE J.D., 'The Structure of crystalline UF_6 'Cornell University june 30 (1944).

17 - ELLIS J.F. et BROOKS L.H., United Kingdom At. Energy Authority Industrial Group 8-111-D, DDC/P 116 D.R.B/R 111 D (1954).

18 - KATZ J.J. et RABINOWITCH E., 'The Chemistry of uranium', New York, p. 446, (1951).

19 - NGUYEN-NGHI et AUBERT J., Rapport technique ESU, n° 247, CEN Saclay (1958).

20 - TREADWELL, Helv. Chim., Acta 4-551 (1921).

21 - KOLTHOFF I. et LINGANE J., 'Polarography', Inters. Publis. Inc. New York (1946).

22 - DUNNING J.R. C. UD, 61 (Sect III).

23 - MILLER A.J., BROWN K.B., GRADY H.R. et YOUNG H.A., Report C.D. 453, july 19 (1944).

24 - WHITNEY J., SMITH F. et MILLER A.J., Report C.D. 2, 355, 1 oct. 15 (1945).

25 - MOISSAN, 'Le fluor et ses composés', Paris (1900).

26 - SIMONS J.H., 'Fluorine Chemistry', Acad. Press. Inc. Publishers, New York, p. 40 (1950).

27 - Von WARTENBERG H., Z. Anorg. u. Allgem. Chem. 244, 337 (1940).

28 - SIMONS J.H., 'Fluorine Chemistry', Acad. Press. Inc. Publishers, New York, p. 51 (1950).

29 - SIMONS J.H., 'Fluorine Chemistry', Acad. Press. Inc. Publishers, New York, p. 47 (1950).

30 - FARBER M., MEYER R.T. et MARGRAVE J.L., J. Phys. Chem. 62, 883 (1958).

31 - DUBOIN A., C.R., 146-489 (1908).

32 - DOMANGE L., Bull. Soc. Chim. 5-9 (96) (1942).

33 - ANDERSEN, BAK et HILLEBERT, Acta Chem. Scand. 7, 236 (1953).

34 - STOUT J.W. et REED S.A., J. Chem. Soc. 76, 5279 (1954).

35 - HEPWORTH M.A., JACK K.H., PEACOCK R.D. et WESTLAND G.J., Acta Cryst. 10, 63, (1957).

36 - AURIVILLIUS, Acta Chem. Scand. 9, 1206 (1956).

37 - HUND et FRICKE R., Z. Anorg. Chem. 258-198 (1949).

38 - HASSEL et NILSSEN, Z. Anorg. Chem. 181-172 (1929).

39 - EBERT, Z. Anorg. Chem. 196-399 (1931).

40 - BYSTROM A. et WESTGREN A., Arkiv. Kemi. 17 B, n° 21, (1943) Chem. Zentralbl. 1, 342 (1944).

41 - FERRARI A. et SCHERILLO A., Gazz. Chim. Ital. 59, 927 (1929).

42 - ZACHARIASEN, Acta Cristallogr. (Cambridge) 388/90-2 (1949).

43 - VORRES K.S. et DUTTON F.B. J. Am. Chem. Soc. 77, 7, 2019 (1955)

44 - NOE P., CARTERET M. et AUBRY M., Note ESU 203, CEN, Saclay, 1958.

45 - MAC BAIN J.W. et BAHR A.M., J. Am. Chem. Soc. 48, 690 (1926).

46 - NOREAU et RODIER, Compte Rendu 246-2127 (1958).

47 - CALDWELL J.R. et MOYER, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 38 (1935).

48 - REYNOLDS D.S. et HILL W.L., Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 11, 21 (1939).

49 - TRUHAUT et BERNUCHON J., C.R. Acad. Sciences 248, n° 4, 504-507 (1959).

50 - BACHELARD Thèse, Lyon (1959).

51 - DE BOER J.H., 'The dynamical character of adsorption', Oxyford Clarendon Press, p. 47 (1953)

52 - SMOTHERS W.J. et YAO CHIANG, Chemical Publishing Co (1958).

53 - CHARLOT, 'Analyse quantitative minérale', Masson et Cie, p. 622 (1949).

54 - HAMMOCK E.W., BROWN R.A. et SWIFT. E.F., Ann. Chem. 20-1048 (1948).

55 - BILTZ W. et RAHLFS E., Z. Anorg. u. allgem. Chem. 166, 351 (1927).

56 - CHARLOT, 'Analyse quantitative minérale', Masson et Cie, p. 339 (1949).

57 - AUBERT J., P.V. n° 31, AUB/MR, C.E.N. Saclay (1960).

58 - SMITH G.F., 'Cupferron and neocupferron', G.F. Smith Chemical Co, Colombo, Ohio, p. 157 (1938).

59 - BLUM W., J. Am. Chem. Soc. 38, 1282 (1916).

60 - NGUYEN NGHI, Mme MAKRAM C., Rapport technique ESU, 597, C.E.N. Saclay (1961).

61 - WALDBAUER L. et WARD N.M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 727 (1942).

62 - CHARLOT, 'Analyse quantitative minérale', Masson et Cie, p. 426 (1949).

63 - CHARLOT, 'Analyse quantitative minérale', Masson et Cie, p. 610 (1949).

64 - GROTE F., Z. Anal. Chem. 122, 395 (1941).

65 - CHARLOT, Analyse quantitative minérale, Masson et Cie, p. 611 (1949).

66 - RJABTSCHIKOW, SCHULMAN, Chem. J. Sc. B.J. Angew. Chem. (russe) 7, 1162 (1936) Chem. Zbl I, 3112 (1936).

67 - KETELAAR J.A.A., Z. Krist. 90, 237 (1935).

68 - ZACHARIASEN, Acta Cryst. 2, 391 (1949).

69 - GLADROW E.M., CHIOTTI P., Report CK. 1498, May 10, p. 11 (1944).

70 - BURBANK R.D., Rapport K. 769, Oak Ridge (Tennessee), 1951.

TABLE DES MATIÈRES

pages

INTRODUCTION 5

CHAPITRE I - PREPARATION ET PROPRIETES GENERALES DES FLUORURES UTILISES ... 7

A - HEXAFLUORURE D'URANIUM 7

1/ Préparation 7
2/ Etude de quelques propriétés physiques de UF_6 8
3/ Structure cristalline 8
4/ Purification et manipulation de UF_6 8
5/ Dosages de l'uranium utilisés 9

B - FLUORURES METALLIQUES ETUDIES 10

1/ Méthodes de préparation 10
2/ Etude de quelques propriétés 10

CHAPITRE II - TECHNIQUES ET APPAREILLAGES 13

A - TECHNIQUE DE FLUORATION 13

1/ Manipulation du fluor 13
2/ Appareillage 13
3/ Protocole de fluoration 14

B - TECHNIQUE DU VIDE 14

C - ENCEINTES REACTIONNELLES UTILISEES 17

1/ Enceintes métalliques 17
2/ Enceintes en verre 17

D - DIFFRACTION DES RAYONS X 19

E - MESURES MAGNETIQUES 20

F - DOSAGES CHIMIQUES 20

CHAPITRE III - ACTION DE UF_6 SUR QUELQUES FLUORURES DE METAUX DIVALENTS ... 23

A - FLUORURE DE NICKEL, NiF_2 23

1/ Etude à la balance de Mac Bain 23
2/ Etude en vase clos 26

B - FLUORURE DE CALCIUM, CaF_2 26

C - DIFLUORURE DE PLOMB, PbF_2 27

pages

CHAPITRE IV - ACTION DE UF_6 SUR QUELQUES FLUORURES DE METAUX TRIVALENTS .. 29

A - FLUORURE D'ANTIMOINE, SbF_3 29

B - FLUORURE DE BISMUTH, BiF_3 30

C - FLUORURE DE FER, FeF_3 33

D - FLUORURE D'ALUMINIUM, AlF_3 36

E - FLUORURE DE COBALT, CaF_3 38

CHAPITRE V ACTION DE UF_6 SUR QUELQUES FLUORURES DE METAUX TETRAVALENTS. 39

A - FLUORURE D'ETAIN SnF_4 39

B - FLUORURE DE THORIUM ThF_4 40

C - FLUORURE DE PLOMB PbF_4 43

D - FLUORURE DE TITANE TiF_4 45

CHAPITRE VI - ACTION DE UF_6 SUR QUELQUES CHLORURES 47

A - CHLORURE DE NICKEL $NiCl_2$ 47

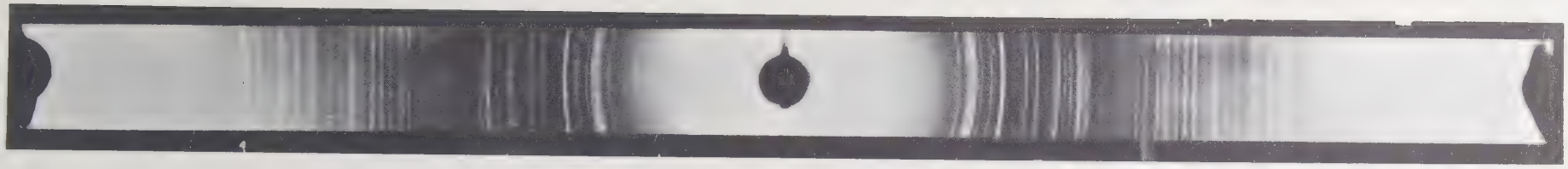
B - CHLORURE D'ALUMINIUM $AlCl_3$ 48

C - TETRACHLORURE D'ETAIN $SnCl_4$ 49

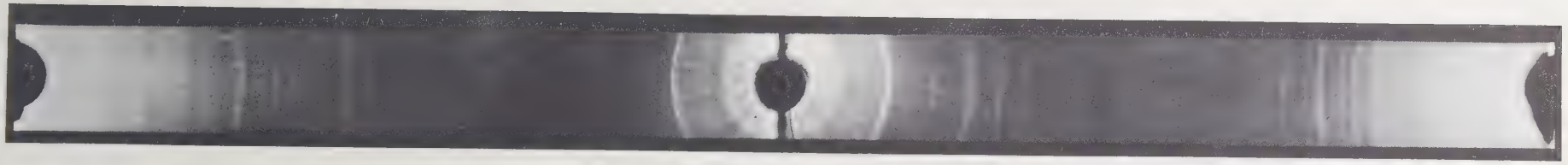
D - TETRACHLORURE DE TITANE $TiCl_4$ 50

CONCLUSION 52

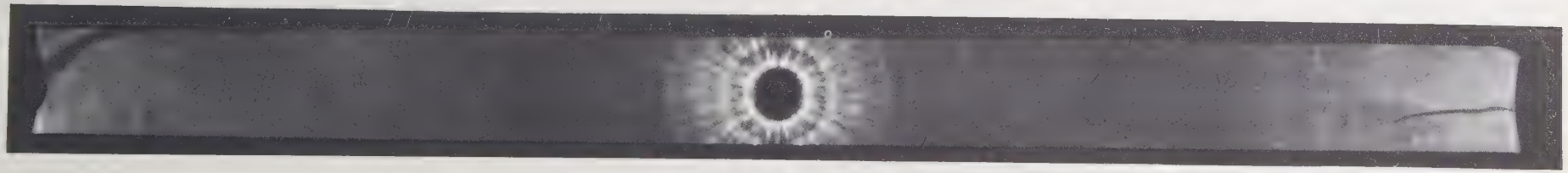
BIBLIOGRAPHIE 54



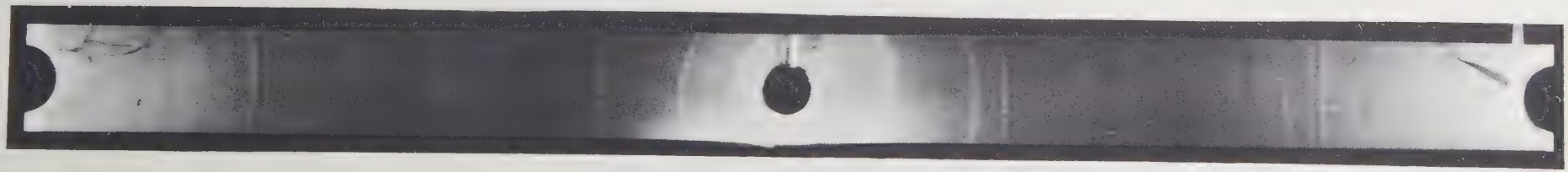
cliché 1



cliché 2



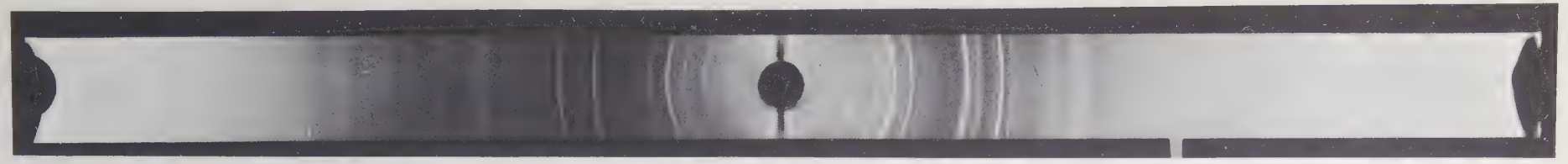
cliché 3



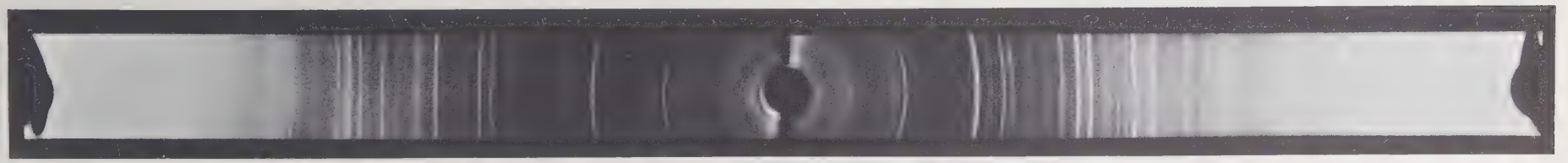
cliché 4

Planche I : Action de UF_6 sur SbF_3.

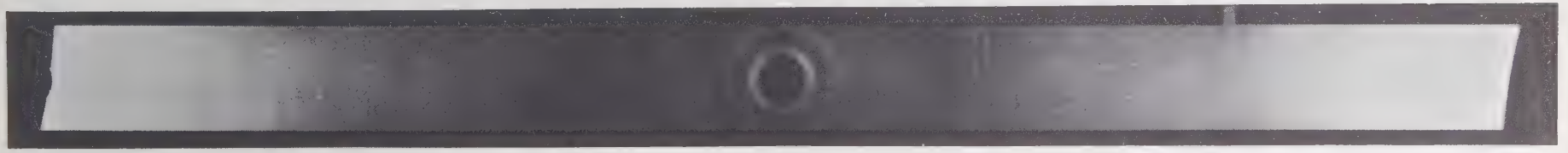
cliché 1



cliché 2

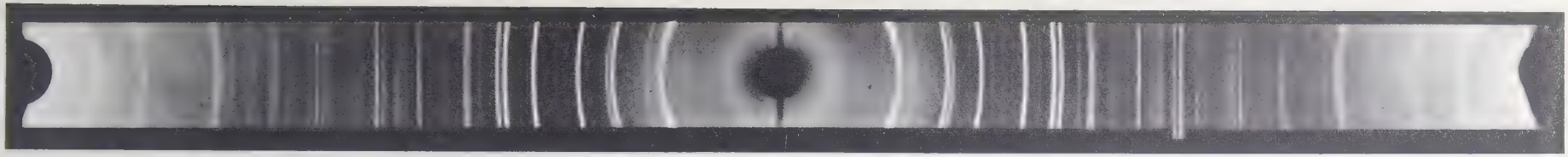


cliché 3

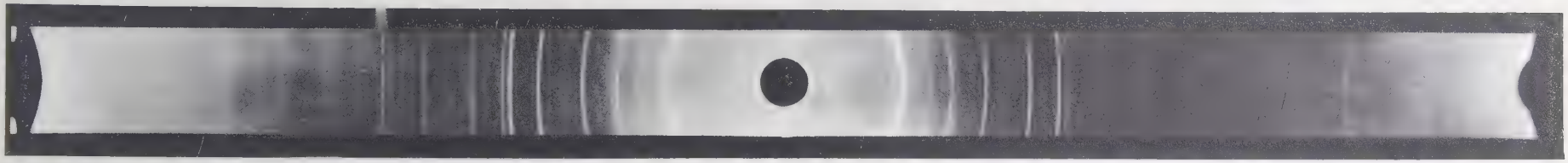


cliché 4

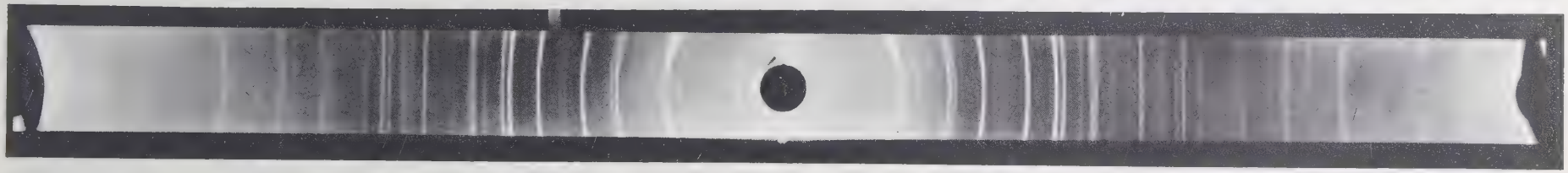
Planche II : Action de UF_6 sur BiF_3.



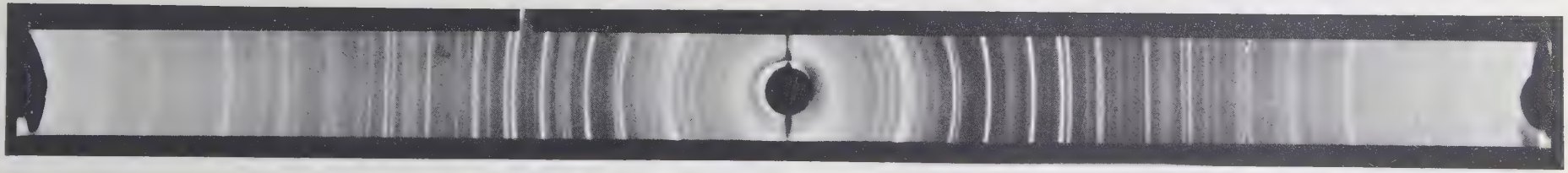
cliché 1



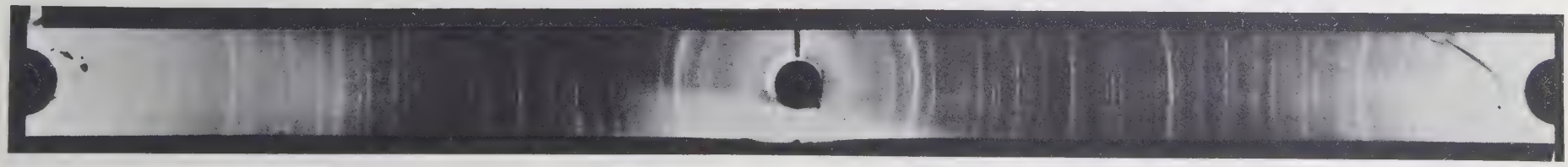
cliché 2



cliché 3

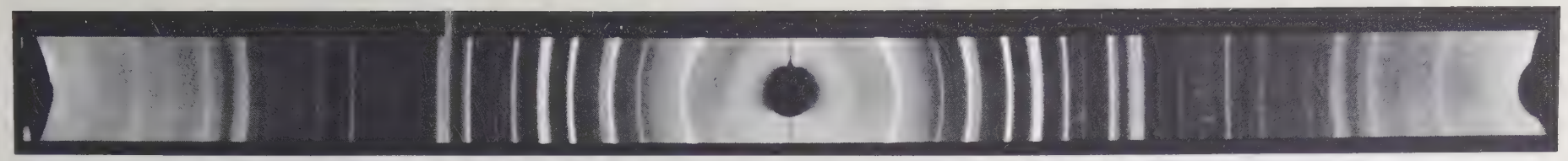


cliché 4

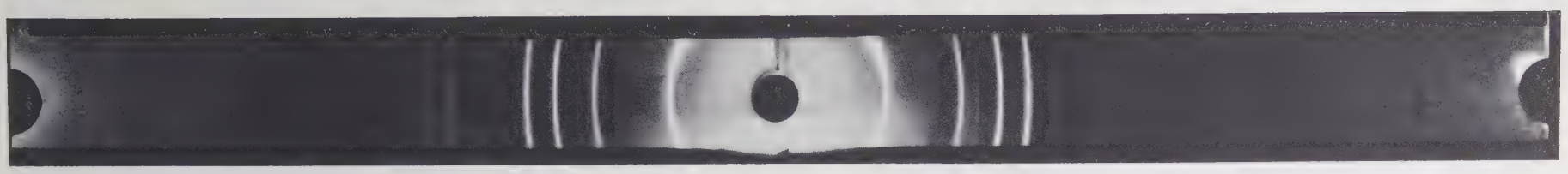


cliché 5

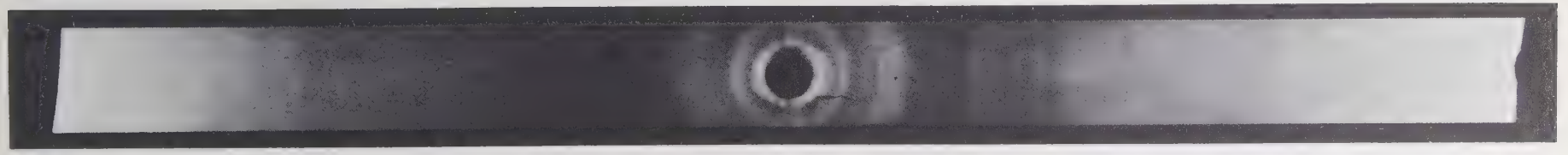
Planche III : Action de UF_6 sur FeF_3.



cliché 1

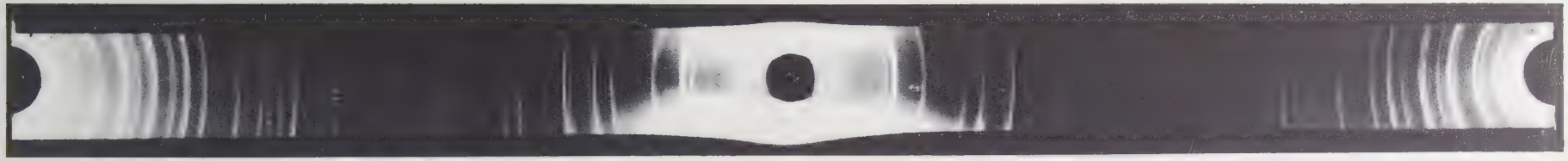


cliché 2

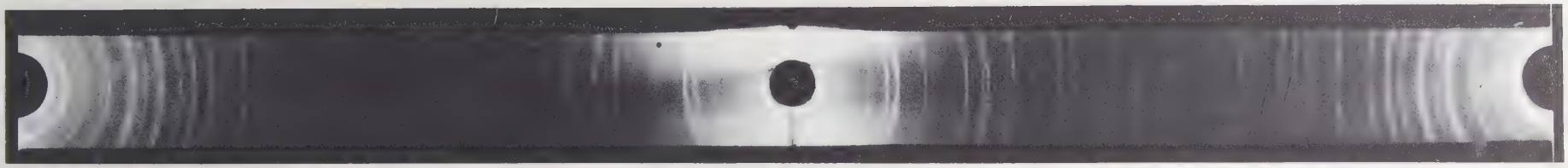


cliché 3

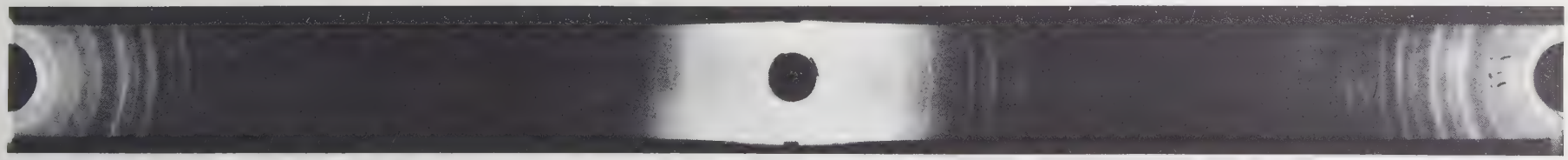
Planche IV : Action de UF_6 sur AlF_3.



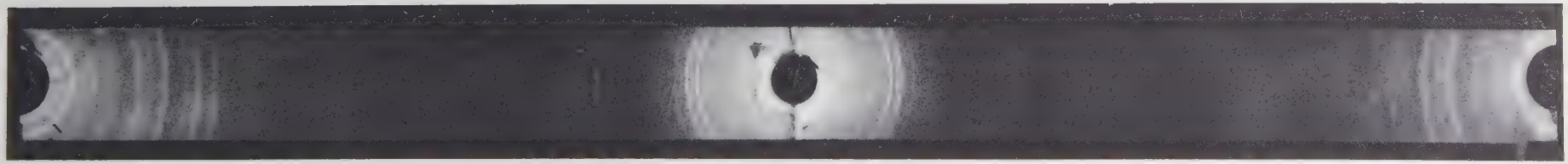
cliché 1



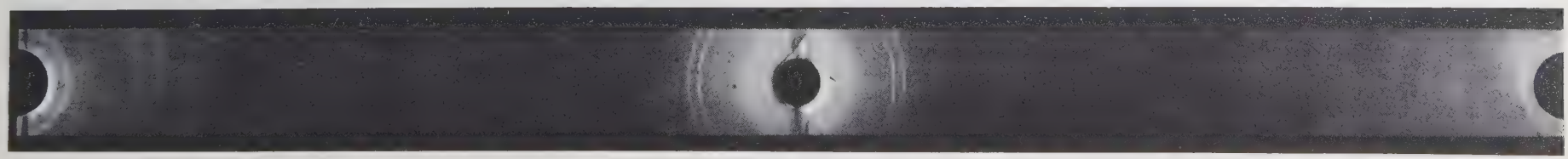
cliché 2



cliché 3

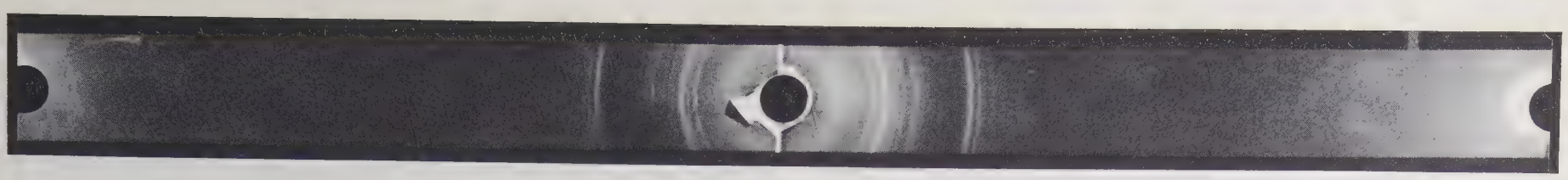


cliché 4

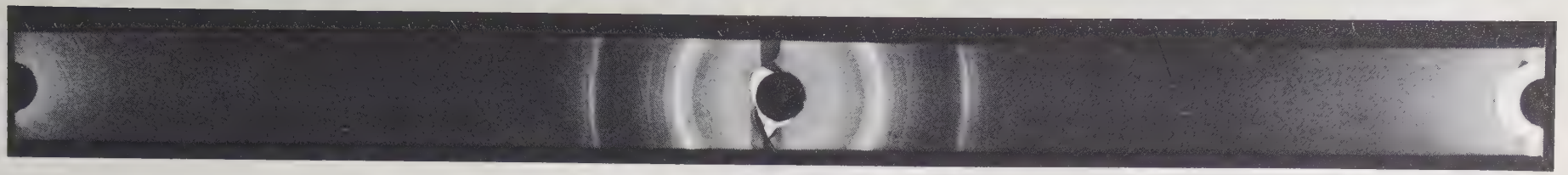


cliché 5

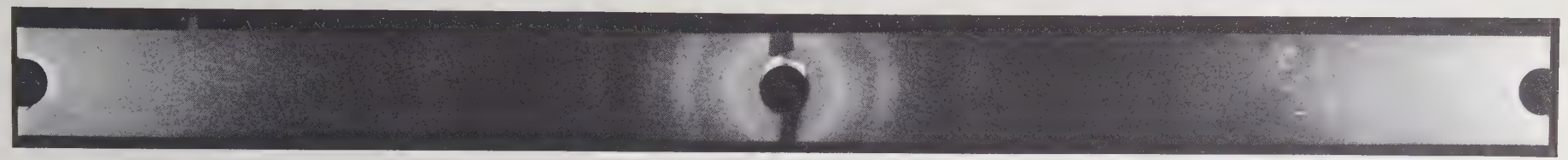
Planche V : Action de UF_6 sur SnF_4.



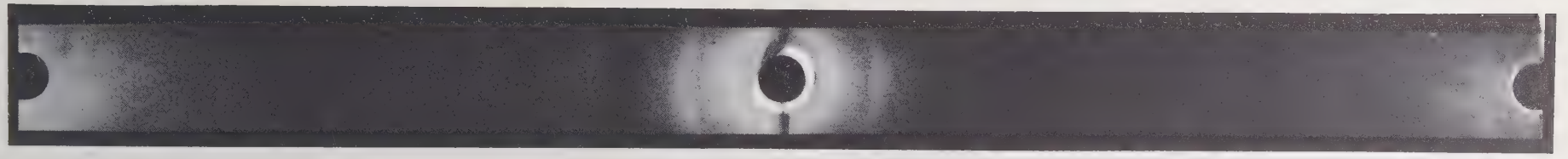
cliché 1



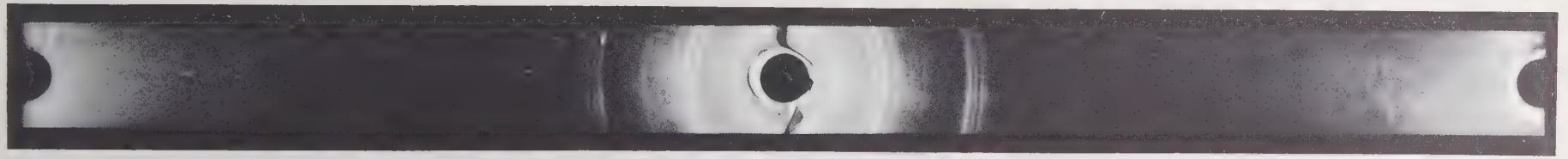
cliché 2



cliché 3



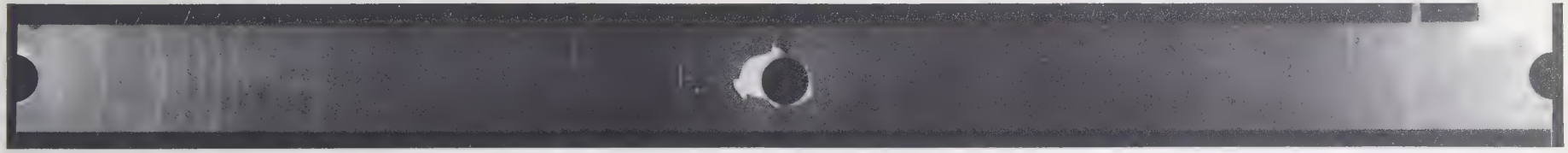
cliché 4



cliché 5

Planche VI : Action de UF_6 sur ThF_4.

cliché 1

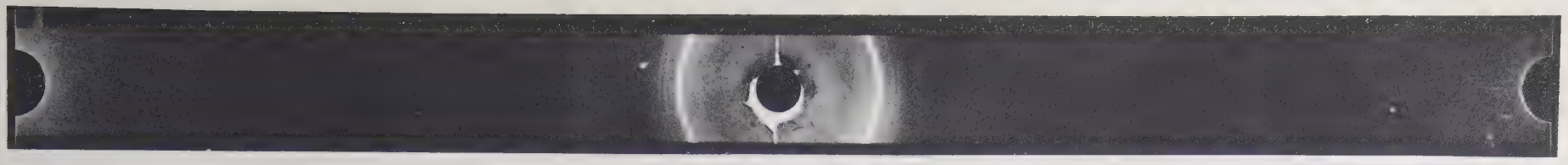


cliché 2

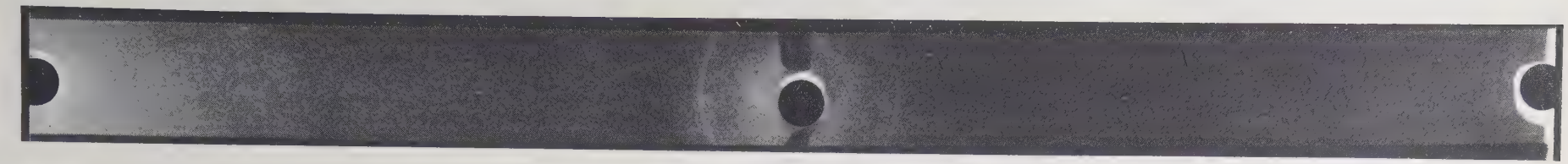
cliché 3

cliché 4

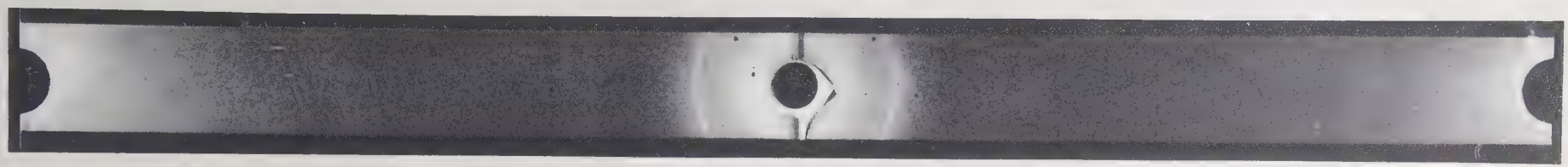
Planche VII : Action de UF_6 sur PbF_4.



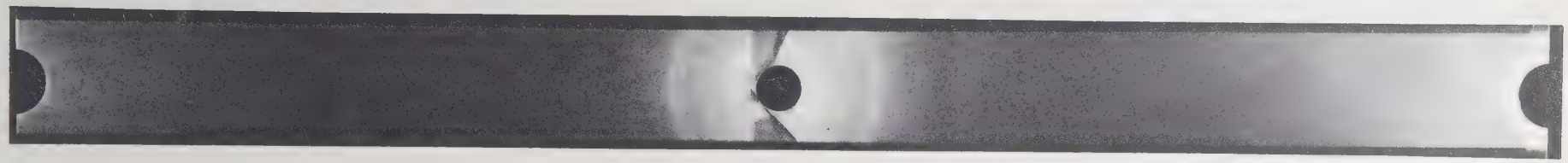
cliché 1



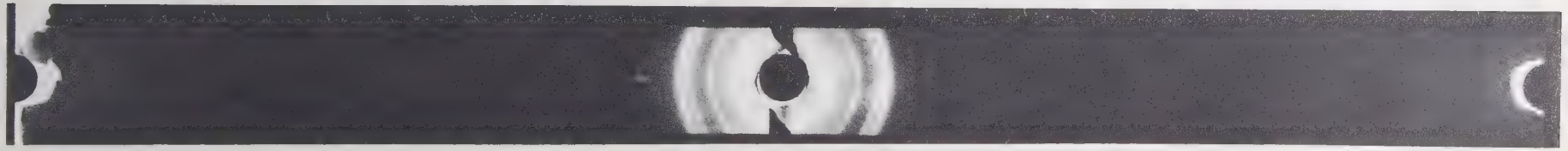
cliché 2



cliché 3

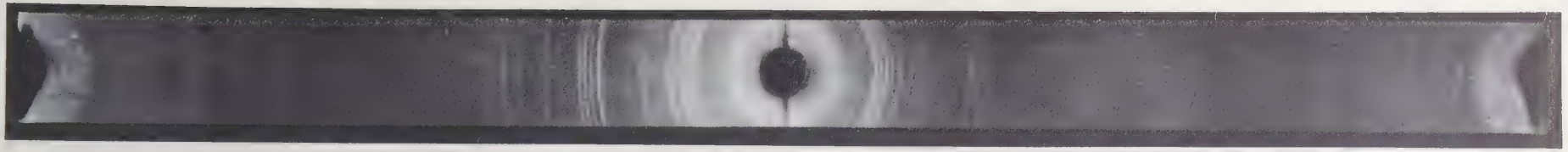


cliché 4

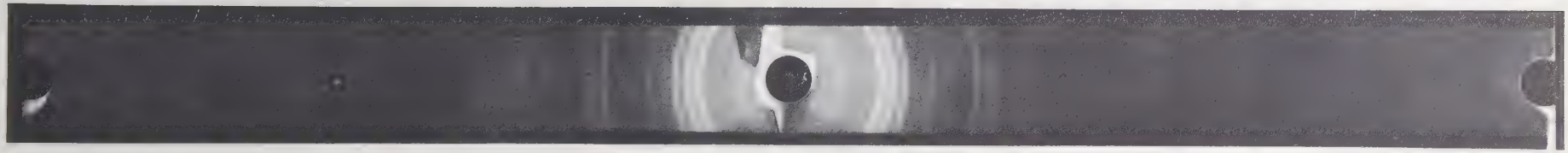


cliché 5

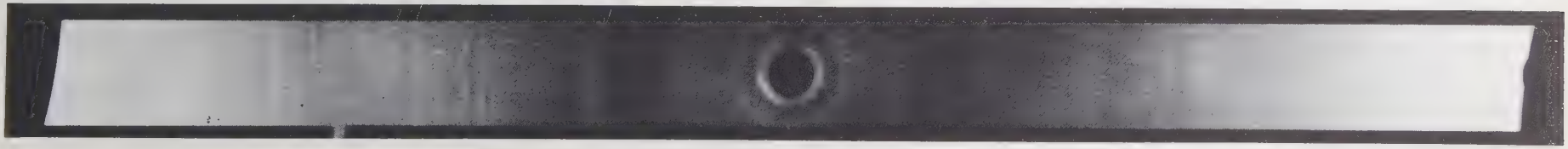
Planche VIII : Action de UF_6 sur TiF_4.



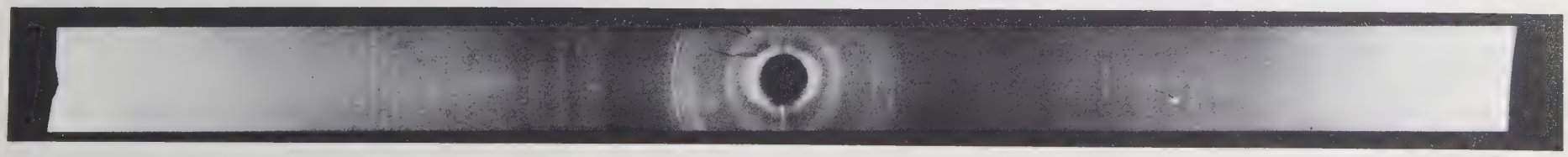
UF_4



U_4F_{17}

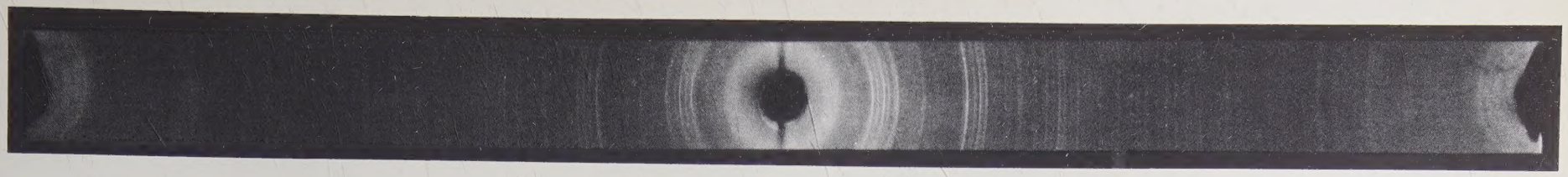


BiF_3 - UF_6

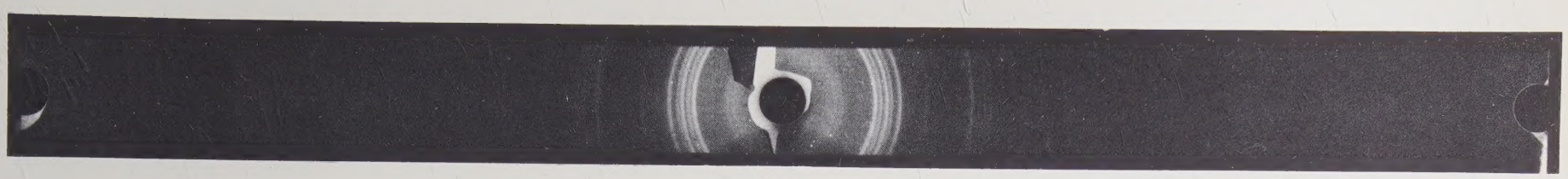


AlF_3 - UF_6

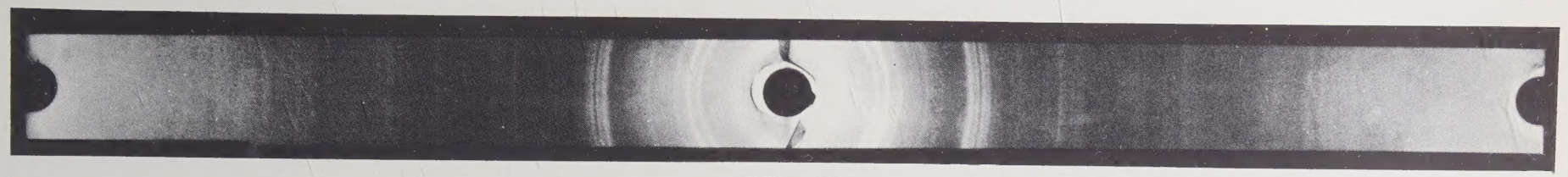
Planche IX



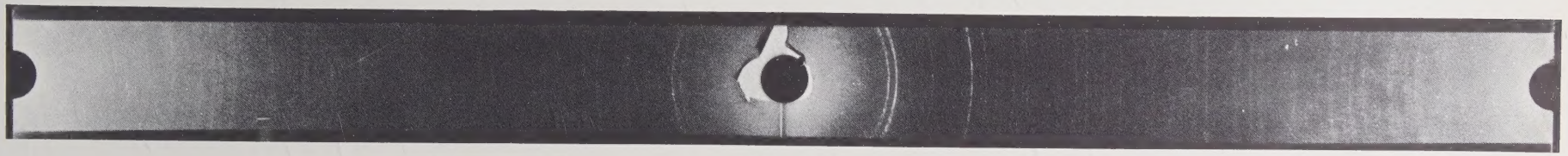
UF_4



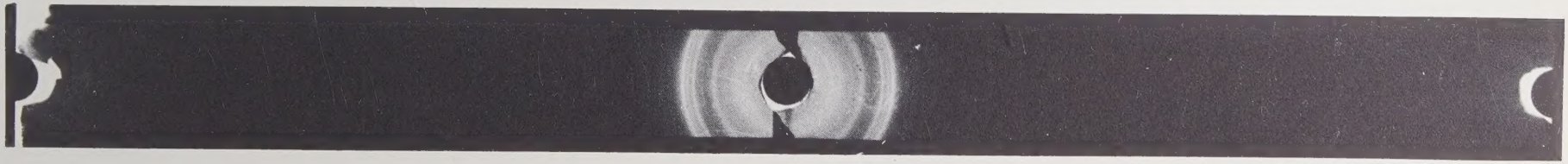
U_4F_{17}



ThF_4 - UF_6



PbF_4 - UF_6



TiF_4 - UF_6

Planche X

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DES EQUILIBRES : HYDROGENE-CARBURES METALLIQUES

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences
H. GAUTHIER

Les Membres du Jury,
R. BERNARD
Ch. EYRAUD
S. TEICHNER
D. MASSIGNON

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon le
Le Recteur
Président du Conseil de l'Université
P. LOUIS

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Dépôt légal n° 235 – 1961